Untersuchungen über die Radikale Diphenyl-nitrilo-methyl und p-Benzoyl-triphenyl-methyl.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Philosophischen Fakultät
der Universität zu Marburg/Lahn

vorgelegt von

WILHELM HOPF
aus Düsseldorf.

MARBURG (Lahn) 1933.

Druckerei Bauer

Als Dissertation angenommen am: 23. Mai 1932
Berichterstatter: Priv.-Doz. Dr. G. Wittig.
Mitberichterstatter: Prof. Dr. Meerwein.
Tag der mündlichen Prüfung: 6. Juli 1932.
Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Theoretischer Teil.

A) Über die Isomerisation des Tetraphenylbernsteinsäure-dinitrils.

Wie V. Meyer und K. v. Auwers[1]) bereits im Jahre 1889 beobachteten, nimmt die Lösung des Tetraphenylbernsteinsäure-dinitrils[2]) in Eisessig bei Siedehitze eine rosarote Färbung an, die beim Erkalten wieder verschwindet. Verwendet man statt des Eisessigs höhersiedende Lösungsmittel, so wird der Farbeffekt entsprechend stärker; bei höheren Temperaturen tritt eine Rotfärbung auf, die beim Abkühlen wieder zurückgeht und unterhalb 100° kaum noch wahrzunehmen ist.

Eine Deutung dieser Erscheinung, die sich beliebig oft reproduzieren läßt, lag nahe, als Gomberg[3]) zeigte, daß Hexaphenyläthan unter Lösung der Äthanbindung in Triphenylmethylgruppen dissoziiert. Denkt man sich im Hexaphenyläthan symmetrisch je eine Phenylgruppe durch Cyan ersetzt, so läßt sich das Tetraphenylbernsteinsäure-dinitril ohne weiteres mit Hexaphenyl-äthan bezw. allgemein mit Hexaaryl-äthanen vergleichen. Es entspricht dann die in Lösungen des Tetraphenylbernsteinsäure-dinitrils bei höheren Temperaturen auftretende Rotfärbung den Farberscheinungen, die Lösungen von Hexaaryläthanen schon in der Kälte zeigen.

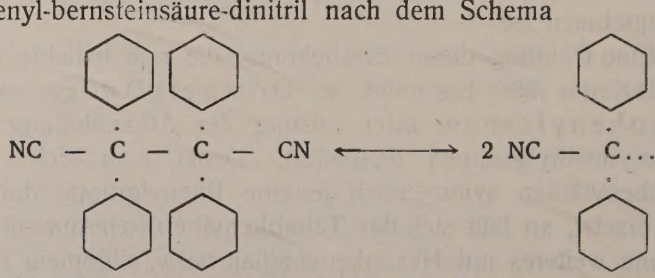
1) V. Meyer und K. v. Auwers, B. **22**, 1227 (1889).

2) Zur Darstellung des Tetraphenyl-bernsteinsäure-dinitrils: Beim Erhitzen von Diphenylessigsäure mit Bleirhodanid entsteht neben Diphenylacetonitril auch Diphenylacetamid sowie eine schwefelfreie Substanz vom Schmelzpunkt 196—197°. Letztere ist wegen ihrer Schwerverbrennlichkeit nicht zu analysieren, sie liefert beim Kochen mit Eisessig/Salzsäure Diphenylacetamid. Vergleiche den experimentellen Teil. Während Tetraphenyl-bernsteinsteinsäuredinitril aus Diphenylacetonitril durch Oxydation mit Jod und Natriumalkoholat fast quantitativ entsteht, erhält man auf gleichem Wege weder aus Diphenyl-acetamid noch aus Diphenylessigsäure (Natriumsalz) das betreffende Bernsteinsäurederivat.

3) B. **33**, 3150 (1900).

Daß die Lösungen des Tetraphenyl-bernsteinsäure-dinitrils bei gewöhnlicher Temperatur die Farbe des freien Radikals nicht zeigen, erklärt sich aus der Tatsache, daß der Dissoziationsgrad weitgehend von der Art der Substituenten abhängig ist[4]). In ihrer „dissoziationsfördernden" Wirkung ist die Cyangruppe der Phenylgruppe keinesfalls gleichwertig, ebensowenig wie letztere etwa der Biphenylgruppe.

Da sich das Gleichgewicht zwischen einem Hexaaryläthan und dem entsprechenden Triaryl-methyl mit steigender Temperatur nach der Seite des freien Radikals hin verschiebt, ist es leicht einzusehen, daß die bei gewöhnlicher Temperatur nicht bemerkbare Dissoziation des Tetraphenyl-bernsteinsäure-dinitrils in den höchstsiedenden Lösungsmitteln am deutlichsten in Erscheinung tritt. In der Tat konnte Wittig[5]) auf Grund von Molekulargewichts-Bestimmungen nach Landsberger-Beckmann feststellen, daß das Tetraphenyl-bernsteinsäure-dinitril nach dem Schema



in einer 0,12 molaren Lösung von siedendem Naphtalin zu 22% und in einer ebenfalls 0,12 molaren Lösung von schmelzendem Campher zu 16% dissoziiert. Eine Bestätigung für den Zerfall von Tetraaryl-bernsteinsäure-dinitrilen im Sinne einer Radikaldissoziation brachte eine Publikation von Löwenbein[6]), der das stärker dissoziierende Tetraanisyl-bernsteinsäure-dinitril

$$(H_3C \cdot O \cdot C_6H_4)_2C(CN) - C(CN)(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2$$

darstellte.

4) Schlenk, Ann. **394**, 195 (1912).
5) Unveröffentlichte Versuche.
6) B. **58**, 2643 (1925).

Ein eigenartiges Verhalten zeigt das Tetraphenyl-bernsteinsäure-dinitril in basischen Solventien. Erhitzt man z. B. seine Lösung in Anilin, so beobachtet man zunächst wieder eine zunehmende Rotfärbung, die aber plötzlich verschwindet, bevor noch der Siedepunkt des Anilins erreicht ist, und auch bei längerem Erhitzen der Lösung nicht wieder auftritt. Gießt man die erkaltete Lösung zur Entfernung des Anilins in verdünnte Mineralsäure, so verbleibt eine farblose Substanz, die zum Unterschied von dem je nach den Erhitzungsbedingungen bei 210—212° bezw. 223 bis 224° schmelzenden Tetraphenyl-bernsteinsäure-dinitril bei 161° schmilzt.

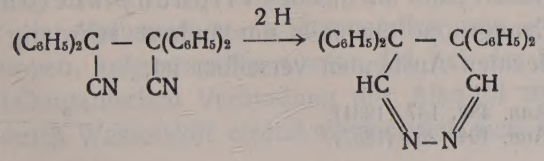
Analyse und Molekulargewichtsbestimmung ließen die Möglichkeit einer Isomerisation (gleiche Summenformel $C_{28}H_{20}N_2$ wie Tetraphenyl-bernsteinsäure-dinitril) oder Reduktion (Summenformel $C_{28}H_{22}N_2$) offen. Die Möglichkeit einer Reduktion war nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen, da Löwenbein das Tetraanisyl-bernsteinsäure-dinitril beim Erhitzen mit Phenylhydrazin zum Dianisyl-acetonitril reduzieren konnte:

$$(H_3CO \cdot C_6H_4)_2C(CN) - C(CN)(C_6H_4 \cdot OCH_3) \xrightarrow{2\,H} 2\,(CH_3O \cdot C_6H_4)_2CH \cdot CN$$

Die analoge Bildung von Diphenyl-acetonitril:

$$(C_6H_5)_2C(CN) - C(CN)(C_6H_5)_2 \xrightarrow{2\,H} 2\,(C_6H_5)_2CH{-}CN$$

war allerdings ausgeschlossen, da das fragliche Produkt bei 161°, Diphenyl-acetonitril dagegen bei 72—73,5° schmilzt. Es war jedoch die Möglichkeit gegeben, daß das cyclische Azin des Tetraphenyl-succindialdehyds entstanden war:



Da für die mögliche Hydrierung nur eine Abgabe von NH_2-Wasserstoff des Anilins in Frage kommt, so sollte der Entfärbungseffekt in einer Lösung von N-Dimethylanilin ausbleiben. Tatsächlich liefert aber das Tetraphenylbernsteinsäure-dinitril auch beim Aufkochen seiner Lösung in Dimethylanilin (wie überhaupt mit Aminen aller Art) unter Färbung und Entfärbung das gleiche Produkt wie in Anilin. Speziell in Dimethylanilinlösung entstand ein Nebenprodukt vom Schmelzpunkt 115°, dessen Konstitution wegen der geringen Substanzmengen nicht aufgeklärt wurde.

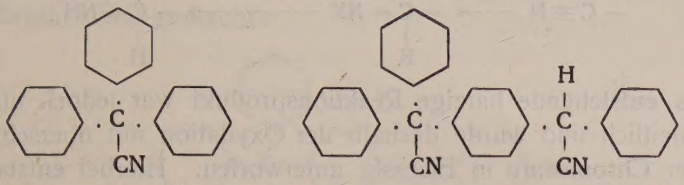
Neuerdings haben Schlenk, Hillemann und Rodloff[7]) das erwähnte Azin des Tetraphenyl-succindialdehyds dargestellt. Dieses ist jedoch mit dem Schmelzpunkt 173—174° von der Verbindung 161° deutlich unterschieden, so daß die Möglichkeit einer Reduktion kaum noch diskutabel ist.

Es war nun zu vermuten, daß die Entfärbung des Tetraphenyl-bernsteinsäure-dinitrils in basischen Solventien auf eine Umlagerung in eine isomere Form zurückzuführen ist, deren Summenformel $C_{28}H_{20}N_2$ mit den Analysenresultaten ebenfalls in Einklang steht.

Zur Ermittlung seiner Konstitution wurde das Reaktionsprodukt, das im Folgenden kurz als „Isodinitril" bezeichnet sei, verschiedenen Operationen unterworfen, von welchen einige, z. B. Reduktionsversuche, ohne jedes Ergebnis blieben. Ein Verseifungsversuch, bei welchem das „Isodinitril" zunächst mit Bromwasserstoffsäure in Eisessig und anschließend mit alkoholischer Kalilauge behandelt wurde, lieferte ein stickstoffhaltiges Produkt vom Schmelzpunkt 206—209°, das in Alkalilaugen klar löslich war. Es war also nur eine Cyangruppe verseift, die andere unversehrt geblieben. Dies Verhalten erinnert stark an das des Triphenylacetonitrils[8]), dessen Cyangruppe ebenfalls nur äußerst schwierig und mit sehr schlechten Ausbeuten verseifbar ist.

7) Ann. **487**, 137 (1931).
8) Ann. **194**, 260 (1887).

Damit war die Vermutung nahe gelegt, daß dem „Isodinitril“ eine Konstitution analog der des Triphenylacetonitrils zukommen dürfte:



Triphenyl-acetonitril „Isodinitril“

Verschiedene Oxydationsversuche, z.B. mit Silberoxyd, Quecksilberoxyd, Mercuriacetat in Eisessig, Ferricyankalium in Alkali führten zu undefinierbaren Gemischen. Lediglich die Oxydation des „Isodinitrils“ mit Kaliumpermanganat in Aceton lieferte eine kristallisierte Verbindung vom Schmelzpunkt 122—123°, auf deren Analyse die Summenformel $C_{27}H_{19}ON$ zutraf. Ein Vergleich mit der Formel $C_{28}H_{20}N_2$ des Ausgangsproduktes zeigt, daß bei der Oxydation an Stelle von CHN ein O getreten ist. Einen Einblick in die Struktur des Oxydationsproduktes konnte man jedoch zunächst nicht erhalten, da der Versuch, mit p-Nitrophenylhydrazin in Eisessig eine Carbonylgruppe nachzuweisen, mißlang, obwohl das Molekül, wie unten bewiesen wird, eine Ketogruppe enthält. Im vorliegen-Falle setzte sich das Ketoreagenz nur mit dem Lösungsmittel unter Bildung von β-Acetyl-p-nitro-phenylhydrazin um.

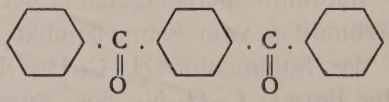
Erst das Ergebnis einer kombinierten Reduktion - Oxydation des „Isodinitrils“ ließ einen Schluß auf seinen Molekülbau zu. Der Abbau wurde in folgender Weise ausgeführt: Man schüttelte das „Isodinitril“ in einer Dioxanlösung unter Stickstoff mit Kalium-Natrium-Legierung, wobei eine rote Anlagerungsverbindung entstand. Die Titration mit ätherverdünntem Äthylalkohol bis zur Entfärbung der Anlagerungsverbindung deutet daraufhin, daß von einem Molekül „Isodinitril“ vier Kaliumatome, wahrscheinlich von den beiden Cyangruppen, aufgenommen waren. Da bei der Zersetzung der metallorganischen Verbindung mit Alkohol die Kaliumatome durch Wasserstoff ersetzt werden, ließ sich auf diesem

Wege eine Reduktion des sonst so reaktionsträgen „Isodinitrils“ erzwingen:

$$-C\equiv N \xrightarrow{2\,K} -\underset{\displaystyle K}{\underset{|}{C}}=NK \xrightarrow{C_2H_5OH} -\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}}=NH$$

Das entstehende harzige Reaktionsprodukt war jedoch nicht einheitlich und wurde deshalb der Oxydation mit überschüssiger Chromsäure in Eisessig unterworfen. Hierbei entstand eine stickstoffreie, kristallisierende Verbindung vom Schmelzpunkt 160—162°, die, mit „Isodinitril“ vom Schmelpunkt 161° gemischt, eine Schmelzpunktsdepression von 30° aufwies.

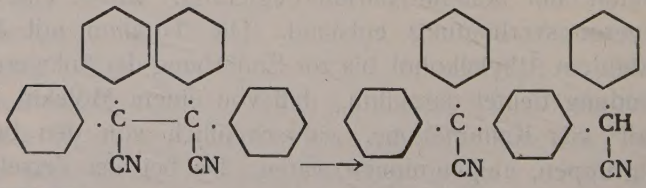
Die Vermutung, daß hier das Terephtalophenon



vorlag, konnte damit bestätigt werden, daß man ein zum Vergleich synthetisch hergestelltes Terephtalophenon[9]) mit dem obigen mischte und keine Schmelzpunktsdepression feststellte.

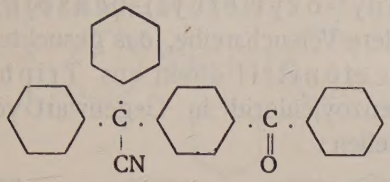
Die Struktur dieses para-substituierten Benzolderivates lieferte den Schlüssel zum Verständnis des Entfärbungsvorganges am Tetraphenyl-bernsteinsäure-dinitril:

Offenbar wird dieses in siedendem Anilin oder anderen Aminen in dem Sinne isomerisiert, daß der eine Diphenyl-nitrilomethyl-Rest seinen Platz mit dem para-ständigen Phenyl-Wasserstoffatom der anderen Molekülhälfte tauscht:

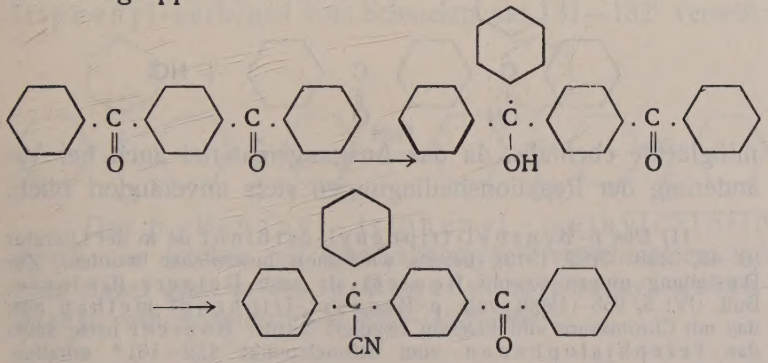


9) Zur Darstellung des Terephtalsäurechlorids siehe experimtl. Teil.

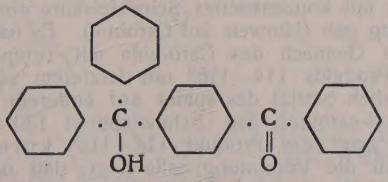
Danach wird für die Verbindung $C_{27}H_{19}ON$ vom Schmelzpunkt 122—123°, die durch Oxydation des „Isodinitrils" mit Kaliumpermanganat entstanden war, die folgende Formulierung wahrscheinlich gemacht:



Um die Konstitution dieses Körpers sicher zu stellen, versuchte man das „Nitriloketon" durch Synthese darzustellen. Der naheliegende Weg, das zugehörige Carbinol durch halbseitige Umsetzung des Terephtalophenons mit Phenylmagnesiumbromid zu erhalten, um dann die Hydroxylgruppe durch die Nitrilgruppe zu ersetzen:



führte nicht zum Ziel, da bei Einwirkung äquimolekularer Mengen nicht das gewünschte p-Benzoyl-triphenylcarbinol[10])

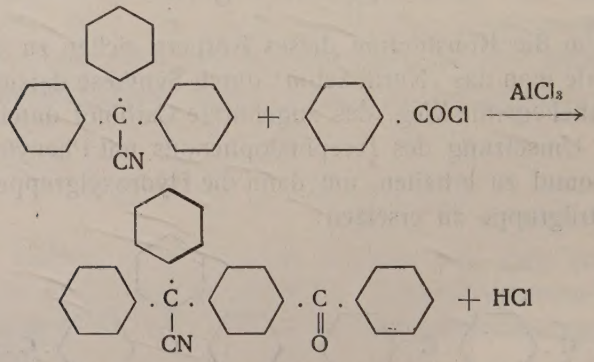


10) Bourcet, Bull. (III) **15**, 952 (1896).

sondern ein Gemisch mit dem Ausgangsprodukt entstand.[11])

Zur völligen Umsetzung versuchte man doppelt molare Mengen Phenylmagnesiumbromid auf Terephtalophenon einwirken zu lassen, doch erhielt man das bereits bekannte p-Bis(diphenyl-oxymethyl)-benzol[12]).

Eine weitere Versuchsreihe, das gesuchte p-Benzoyl-triphenyl-acetonitril direkt aus Triphenyl-acetonitril und Benzoylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid darzustellen:



mißglückte ebenfalls, da das Ausgangsmaterial auch bei Abänderung der Reaktionsbedingungen stets unverändert blieb.

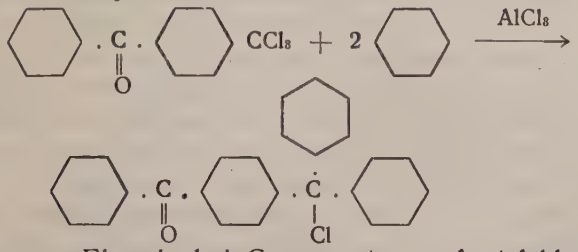
---

11) Das p-Benzoyl-triphenyl-carbinol ist in der Literatur (B. **45**, 3188–3192, 1912), bereits wiederholt beschrieben worden. Zur Darstellung gingen sowohl Bourcet als auch Delacre (Delacre, Bull. (IV) **5**, 958 (1909) vom p-Benzoyl-triphenyl-methan aus, das mit Chromsäure und Eisessig oxydiert wurde. Bourcet hatte dabei das Terephtalophenon vom Schmelzpunkt 159–161° erhalten, Delacre bei vorsichtigerer Oxydation ein Produkt vom Schmelzpunkt 116°, das er als p-Benzoyl-triphenyl-carbinol ansah. Nun ließ sich aus dem Gemisch, das bei der Reaktion von Terephtalophenon mit Phenylmagnesiumbromid entstand, ein Produkt herausarbeiten (siehe experimenteller Teil), das bei 114–116° schmolz und im Gegensatz zum Teraphtalophenon mit konzentrierter Schwefelsäure eine rotorange Halochromieerchesinung gab (Hinweis auf Carbinol). Es handelte sich jedoch auch hier um ein Gemisch des Carbinols mit Terephtalophenon; eine Mischprobe des Produkts 114—116° mit letzterem schmoz ohne Depression. Tatsächlich besitzt das später auf anderem Wege dargestellte p-Benzoyl-triphenyl-carbinol den Schmelzpunkt 130—132°. Auch mit diesem gemischt zeigt das Produkt 114–116° keine Schmelzpunktsdepression, so daß die Vermutung nahe liegt, daß das von Delacre beschriebene Präparat mit dem vorliegenden identisch ist.

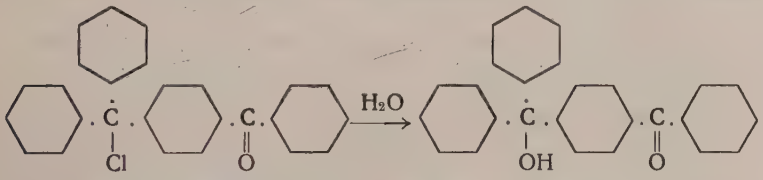
12) Ullmann, B. **37**, 2003 (1904).

Folgende Darstellungsweise führte schließlich zu dem gewünschten Ziel:

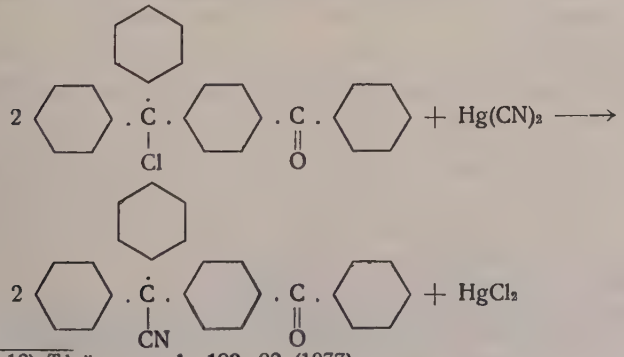
Das durch Chlorierung von p-Tolyl-phenylketon gewonnene p-Benzoyl-benzotrichlorid[13]) lieferte in Benzol mit Aluminiumchlorid glatt das p-Benzoyl-triphenyl-methylchlorid:



welches, aus Eisessig bei Gegenwart von Acetylchlorid umkristallisiert, bei 123—125° schmilzt. Es ist feuchtigkeitsempfindlich und wird in siedender Essigsäure durch Zugabe von wenig Wasser sofort zum entsprechenden p-Benzoyl-triphenyl-carbinol vom Schmelzpunkt 131—132° verseift:



Das p-Benzoyl-triphenyl-methylchlorid wurde nun trocken mit Quecksilbercyanid verschmolzen und ging dabei glatt in das p-Benzoyl-triphenyl-acetonitril vom Schmelzpunkt 122—123° über:

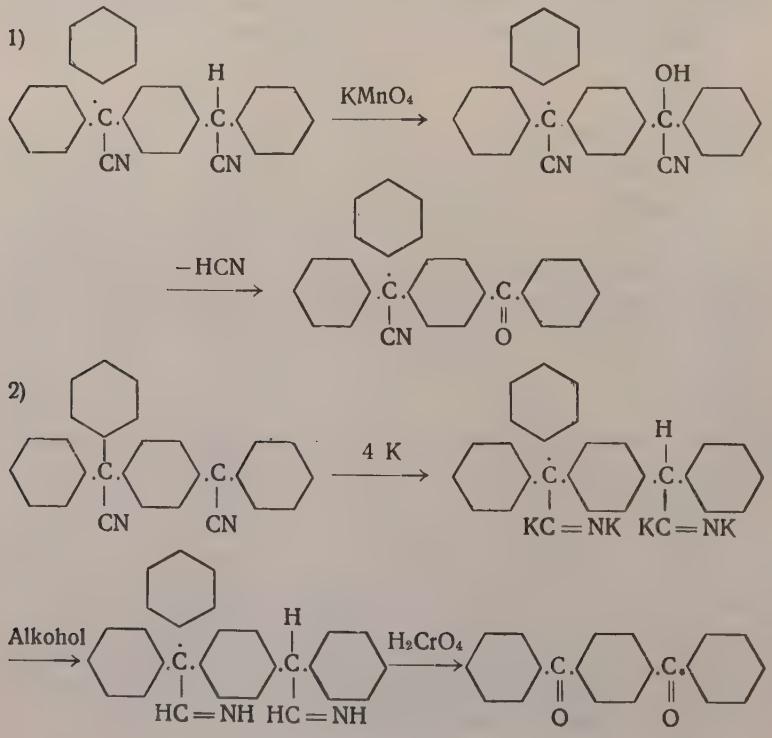


13) Thörner, A. 189, 92 (1877).

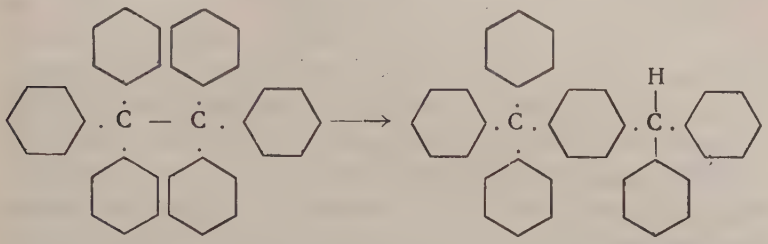
Da eine Mischprobe des p-Benzoyl-triphenyl-acetonitrils mit dem ebenfalls bei 122—123° schmelzenden Oxydationsprodukt $C_{27}H_{19}ON$ des „Isodinitrils“ keine Schmelzpunktsdepression zeigte, ist damit die Konstitution des Oxydationsprodukts bewiesen. Daß sich die Carbonylgruppe unter den angewandten Versuchsbedingungen nicht mit p-Nitro-phenyl-hydrazin umsetzen ließ (siehe oben), ist auf die Reaktionsträgheit der Ketogruppe zurückzuführen.

Mit der Aufklärung der Struktur des Oxydationsproduktes 122 – 123° ist gleichzeitig auch der Bau der Muttersubstanz, des „Isodinitrils“, sichergestellt, das als p-(Phenyl-nitrilo-methyl)-triphenyl-acetonitril anzusprechen ist. Die Umlagerung des Tetraphenyl-bernsteinsäure-dinitrils ist also tatsächlich im Sinne der oben angedeuteten para-Verschiebung eines Diphenyl-nitrilo-methylrestes erfolgt.

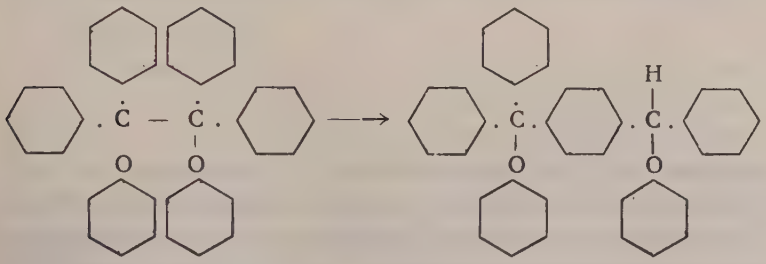
Die Abbaureaktionen sind demgemäß folgendermaßen zu formulieren:



Die oben bewiesene Isomerisation des Tetraphenyl-bernsteinsäure-dinitrils zum p-(Phenyl-nitrilo-methyl)-triphenyl-acetonitril ist im Prinzip der bereits bekannten Umlagerung des Hexaphenyl-äthans zum p-Benzhydryl-tetraphenyl-methan[14])

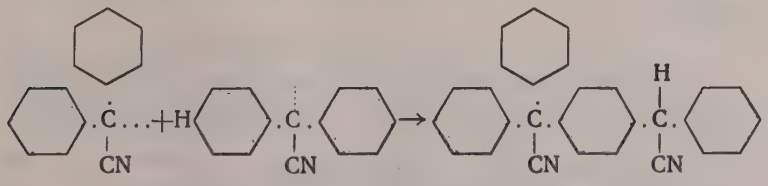


und der des Diphenyläthers des Benzpinakons[15])



an die Seite zu stellen.

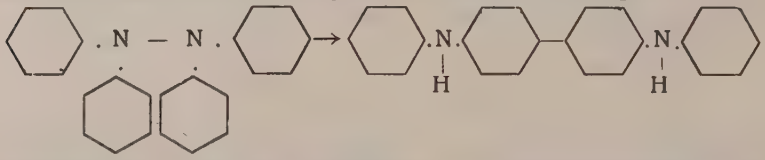
Es erhebt sich nun die Frage von grundsätzlicher Bedeutung, ob diese Umlagerungen im Molekülfeld des Dimeren, oder ob die beiden Molekülhälften erst nach ihrer Abspaltung als freie Radikale miteinander in Reaktion treten. Bei oberflächlicher Betrachtung scheint es nahezuliegen, die Bildung des „Isodinitrils“ im Sinne des Reaktionsschemas:



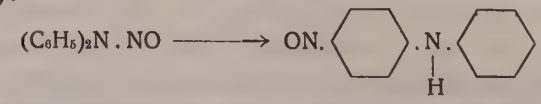
14) Schmidlin, Das Triphenylmethyl, S. 51, Stuttgart.
15) Wieland, B. 44, 2553 (1911).

zu formulieren. Hierfür spräche, daß freie Radikale als Substanzen mit stark aktivierten, also sehr reaktionsfreudigen Molekülen aufgefaßt werden können[16]). Ferner beobachtet man, daß das Tetraphenyl-bernsteinsäure-dinitril erst bei Temperaturen, bei denen die Radikalfarbe deutlich erkennbar ist, die Isomerisation erleidet.

Aber bereits Wieland[17]) kam in seinen bekannten Arbeiten über das Auftreten freier Radikale bei Isomerisationen zu dem Schluß, daß die ihren Platz wechselnden Molekülteile dabei niemals aus dem engeren Molekülverband als Radikale heraustreten. Denn gerade dann, wenn freie Radikale vorliegen, werden die entsprechenden Umlagerungen nicht beobachtet. So ist z. B. das Tetraphenyl-hydrazin[18] zur Bildung des Diphenyl-benzidins befähigt:



während sich der frei auftretende Diphenylstickstoff $(C_6H_5)_2N$— immer nur zum Tetraphenylhydrazin isomerisiert und danach nicht die Zwischenphase der Isomerisation sein kann. Ähnlich verhält es sich bei der Isomerisation des Diphenyl-nitrosamins zum p-Nitrosodiphenylamin[19]):



dessen Komponenten: freier Diphenylstickstoff und Stickoxyd lediglich unter Blidung des Diphenyl-nitrosamins reagieren:[20])

$$(C_6H_5)_2N\ldots + NO \longrightarrow (C_6H_5)_2N.NO$$

Die Wieland'sche Anschauung bedarf aber einer Einschränkung, die am Beispiel des Tetraphenyl-bernstein-

16) Ziegler, A. **479**, 277 (1930).
17) B. **55**, 1816 (1922); A. **452**, 1, (1927).
18) Wieland, B. **48**, 1098 (1915) B. **55**, 1816 (1922).
19) Wieland, B. **48**, 1098 (1915); B. **55**, 1816 (1922).
20) Wieland. B. **55**, 1816 (1922).

säure-dinitrils begründet sei. Aus der Tatsache, daß die Radikaldissoziation in Solventien wie Naphtalin, Xylol, Phenol, Nitrobenzol ohne Umlagerung zum „Isodinitril“ erfolgt, ist mit zwingender Notwendigkeit nur zu entnehmen, daß das Auftreten des freien Diphenyl-nitrilo-methyls allein noch nicht zur Bildung des „Isodinitrils“ ausreicht. Erst die spezifische Einwirkung des basischen Lösungsmittels, das übrigens auch durch Pyridin, Diäthylamin in Xylol und bemerkenswerter Weise auch durch Dimethylpyron ersetzt werden kann, führt die Entstehung des „Isodinitrils“ herbei. Hierfür bleiben aber die beiden Möglichkeiten des Reaktionsverlaufes über das Dimere oder die freien Radikale offen, solange unentschieden ist, ob der Einfluß des Lösungsmittels die eine oder andere Molekülart oder gar beide zur Bildung des „Isodinitrils“ zwingt.

Die Umlagerung des Tetraphenylhydrazins zum Diphenylbenzidin erfolgt auf dem für die Benzidin-Umlagerung üblichen Wege der Säureeinwirkung. Hier ist also die Säure das spezifische Umlagerungsmittel, das vermutlich durch Anlagerung an den Stickstoff (Entstehung von koordinativ vierwertigem Stickstoff) das Hydrazobenzol-derivat zur Umlagerung bringt. Ob nicht unter den gleichen Bedingungen der freie Diphenylstickstoff zur Bildung des Diphenylbenzidins angeregt wird, ist damit noch nicht bewiesen, aber auch nicht widerlegt.

Die Möglichkeit, daß freie Radikale unter dem deformierenden Einfluß der Solvatation (Anilin) und anderer Anlagerungsvorgänge (Säureaddition) die Isomerisationen der dimeren Anlagerungsverbindungen bedingen, ist demnach noch offen zu lassen, wenngleich sie durch die Wieland'schen Arbeiten unwahrscheinlich gemacht worden ist. Zu erwähnen bleibt noch, daß die Lösung des Tetraphenylbernsteinsäure-dinitrils auch in kaum noch basischen Solventien, wie Acetamid, ja sogar in Säure, z. B. Benzoesäure und Adipinsäure, nach anfänglichem Auftreten der Radikalfarbe ganz ähnlich wie in Aminen plötzlich entfärbt wird. Aller-

dings war in diesen Fällen weder das „Isodinitril“ noch ein anderes kristallines Produkt zu gewinnen.

B) Über das p-Benzoyl-triphenyl-methyl.

Mit dem Begriff der Valenztautomerie pflegt man die Vorstellung zu verbinden, daß das wechselnde Verhalten gewisser ungesättigter Verbindungen auf die Existenz valenzisomerer Formen zurückgeht, die miteinander im Gleichgewicht stehen. So ist R. Pummerer[21]) in seinen bekannten Untersuchungen über das Dehydro-oxy-binaphtylenoxyd zu der Auffassung gekommen, daß die Reaktionsweise dieser Substanz, die als Sauerstoffradikal (Aroxylform) mit Triphenylmethyl einen Äther bildet und als Kohlenstoffradikal (Ketomethylform) mit Sauerstoff langsam ein Peroxyd liefert, durch die Tautomerie der beiden Radikalisomeren bedingt ist.

Außer diesem Naphtalinderivat sind weitere Dehydrophenole der Phenanthren- und Anthracenreihe bekannt[22]), welche die Möglichkeit einer Valenztautomerie im Sinne des für alle Vertreter gleichen Schemas:

zulassen. Gemeinsam ist diesen Radikalen die auffallend große Beständigkeit gegen Sauerstoff, die ihre Formulierung als O-Radikale (Aroxyle I) nahelegte. Aber auch für das C-Radikal (Ketomethyl II) wird das träge oder gänzlich passive Verhalten gegenüber der Einwirkung von Sauerstoff verständlich, wenn man der Carbonylgruppe einen „antioxygenen“ Einfluß auf das benachbarte Radikal-Kohlenstoffatom zuschreibt, das unter diesen Verhältnissen (Induktionswirkung: $\bar{O} : \overset{+}{C}\text{-}\bar{C}$ . .) einen elektronegativen Charakter[23]) erhält. Im gleichen Sinne wäre das gegenüber Sauerstoff indolente Verhalten des

21) 1. Mitteilung: B. **61**, 1102 (1928).
22) St. Goldschmidt, A. **445**, 123 (1925); R. Scholl, B. **64**, 1158 (1931).
23) St. Goldschmidt und F. Nagel, B. **63**, 1213 (1930).

Benzoyl-fluorenyls[24]) und des Benzoyl-diphenyl-methyls[25]) zu interpretieren[26]).

Wir suchten nun die Frage zu beantworten, welche Eigenschaften das Radikal-Kohlenstoffatom annimmt, wenn die Carbonylgruppe durch einen Benzolkern von dem Radikalatom getrennt ist. Da Dipole wie die C:O-Gruppe durch Äthylenbindungen vermöge deren Induzierbarkeit[27]) so hindurchwirken, als ob sie mit dem Reaktionszentrum unmittelbar verbunden seien:

$$\overline{C}:\overset{+}{C}-(\overline{C}=\overset{+}{C})-\overline{C}\ldots,$$

so war zu erwarten, daß ein Radikal wie das p-Benzoyl-triphenyl-methyl (III) die Eigenschaften des Benzoyl-diphenyl-methyls (IV) — wenn auch in abgeschwächtem Maße[28]) — erhält:

III. $C_6H_5 . C(=O) . C_6H_4 . C(C_6H_5)_2$ IV. $C_6H_5 . C(=O) . C(C_6H_5)_2$

Zur Darstellung des p-Benzoyl-triphenyl-methyls behandelte man das p-Benzoyl-triphenyl-methyl-chlorid[28]) in Benzol oder Chloroform unter Stickstoff mit Naturkupfer C,· wobei eine tiefrote Lösung entstand. In Benzol ist die Farbe mehr gelbstichig, in Chloroform mehr blaustichig und von einer leuchtend roten Fluoreszenz überdeckt. Nach dem Filtrieren unter Stickstoff und nach der Zugabe von Petroläther zum Filtrat schied sich bei längerem Stehen das Radikal in dunkelroten prismatischen Kristallen

24) St. Goldschmidt, l. c.

25) A. Löwenbein und L. Schuster A. **481**, 106 (1930).

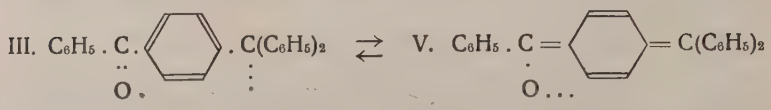
26) Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, daß auch ein ungesättigter Kohlenwasserstoff wie das Naphtochinon-2,6-bis(diphenyl-methid) erst nach vielstündiger Einwirkungsdauer von Sauerstoff entfärbt wird und in seinen Eigenschaften an der Grenze zwischen einem Chinon und Diradikal steht (G. Wittig und W. Wiemer, A, **483**, 144 (1930).

27) Vgl. G. Wittig und M. Leo, B. **63**, 946 (1930); B. **64**, 437 (1931).

28) Das von K. Ziegler und E. Boyce (A **458**, 248, 1927) dargestellte p-Trinitrotriphenyl-methyl, das sich mit dem p-Benzoyl-triphenyl-methyl in Parallele setzen läßt, ist bereits sauerstoffempfindlich.

ab, die bei 170° schmolzen. Daß tatsächlich das p-Benzoyl-triphenyl-methyl entstanden war, konnte in der bekannten Weise sichergestellt werden[29]), daß bei Zugabe von Phenyljodidchlorid bis zur Entfärbung das ursprüngliche p-Benzoyl-triphenyl-methylchlorid zurückgebildet wurde[30]).

Es war nun zu untersuchen, ob das p-Benzoyl-triphenyl-methyl auf Grund seiner Eigenschaften Anzeichen einer Valenztautomerie:



erkennen läßt. In seinem Verhalten gegenüber Sauerstoff schließt es sich dem Triphenyl-methyl an, da seine Lösung beim Durchleiten von Sauerstoff rasch entfärbt wird; beim Umschütteln mit wenig Luft kehrt die rote Farbe einige Male wieder, bis das in Lösung befindliche Dimere ebenfalls verbraucht ist. Das dabei gebildete Peroxyd ließ sich als wohldefinierte Substanz vom Schmelzpunkt 175—177° unter Zersetzung fassen.

Außer dem Radikal-Kohlenstoffatom, das in das Formelbild III hineinpaßt, konnte die Carbonylgruppe des „Ketomethyls" nachgewiesen werden. Das vergleichsweise dargestellte p-Benzoyl-triphenyl-methan[31]) lieferte bei der Umsetzung mit Phenyl-lithium das zu erwartende p-(Diphenyl-oxymethyl)-triphenyl-methan. Bei Zugabe des gleichen Reagenzes zu einer Lösung von p-Benzoyl-triphenyl-methyl unter Stickstoff färbte sich der Röhreninhalt dunkelrot unter Bildung von p-Diphenyl-oxymethyl)-triphenyl-methyl, das als Peroxyd VI:

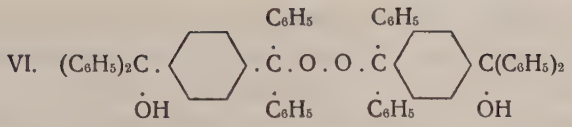
---

29) siehe Teil A der vorliegenden Arbeit.

30) Wittig und Wiemer, l. c.

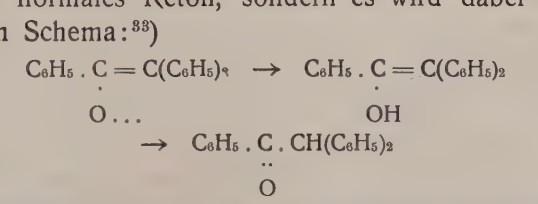
31) Selbstverständlich hatte man sich bei der vorhergehenden Radikaldildung von dem Endpunkt der Enthalogenierung überzeugt.

32) Durch Reduktion von p-Benzoyl-triphenyl-carbinol mit Alkohol und konz. Schwefelsäure nach Schmidlin, B. **45**, 3188 (1912).



auf Grund der Analyse, Molekulargewichtsbestimmung und des Verhaltens gegen Kaliumjodid-Stärkepapier identifiziert werden konnte.

Im Gegensatz zum p-Benzoyl-triphenyl-methyl wird das Benzoyl-diphenyl-methyl nach Löwenbein[32]) von Sauerstoff nicht merklich angegriffen. Ferner reagiert dieses Radikal bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid nicht als normales Keton, sondern es wird dabei reduziert nach dem Schema:[33])



Wurde mit diesen Versuchen sicher gestellt, daß das p-Benzoyl-triphenyl-methyl im Gegensatz zu allen erwähnten Sauerstoff-Kohlenstoffradikalen durch die Eigenschaften eines Ketomethyls (II bezw. III) ausgezeichnet ist, dessen Carbonylwirkung am Radikal-Kohlenstoffatom nicht zur Geltung gelangt, so ist damit nicht ausgeschlossen, daß die Enoxylform V — wenn auch zum geringen Anteil — als tautomere Komponente im Gleichgewicht III $\leftrightarrows$ V vorliegt. Einen Einblick in diese subtilen Verhältnisse erhoffte man mit der Untersuchung der Absorptionsspektren des p-Benzoyl-triphenyl-methyls über den Spektralbereich des ultravioletten und sichtbaren Gebiets zu gewinnen. Während Absorptionsmessungen von Radikalen im sichtbaren Gebiet

33) Die Reaktionsweise des Phenyl-lithiums und Phenylmagnesiumbromids ist allerdings nicht ohne weiteres gleichzusetzen, wie das reduzierende Verhalten der Grignard verbindung und das addierende Verhalten des Phenyl-lithiums gegenüber 1,8-Dibenzoyl-naphtalin beweist (G. Wittig und Mitarb., B. **64**, 2405, 1931). Leider konnten die Umsetzungen des p-Benzoyl-triphenyl-methyls mit Phenylmagnesiumbromid und anderen Reagenzien wie Phenylhydrazin nicht durchgeführt werden, da die Arbeit aus äußeren Gründen zum Abschluß gebracht werden mußte.

bereits vorliegen[34]), sind derartige Untersuchungen sauerstoffempfindlicher Substanzen im Ultravioletten bisher wohl unbekannt. Um stark verdünnte (bis zu 0,0001- molare) Radikallösungen in Quarzküvetten bei völligem Luftabschluß messen zu können, waren einige apparative Schwierigkeiten zu überwinden, die im experimentellen Teil beschrieben sind.

Für die Zwecke des optischen Vergleichs wurden die Ultraviolett-Kurven des p-Benzoyl-triphenyl-methans und des p-Benzoyl-triphenyl-methylchorids aufgenommen, die unten mit der bekannten des Benzophenons zusammengestellt seien.

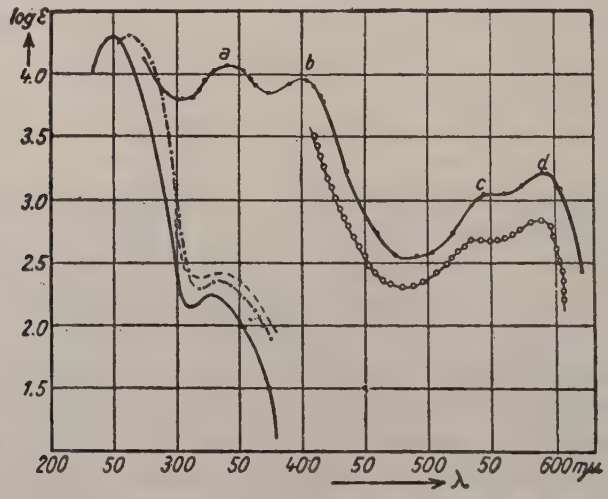


Fig. 1.

——— Benzophenon
-·-·-·- *p*-Benzoyl-triphenyl-methan
--------- *p*-Benzoyl-triphenyl-methylchlorid
–|– –|–| *p*-Benzoyl-triphenyl-methyl in Chloroform
–○–○–○– *p*-Benzoyl-triphenyl-methyl in Benzol

Für das Benzophenon läßt der Kurvenverlauf, der die Abhängigkeit des log. Wertes des Extinktionskoeffizienten (log ε) von der Wellenlänge (in mμ) wiedergibt, zwei Maxima erkennen. Von

34) z. B. von K. Ziegler und L. Ewald, A. **473**, 163 (1929).

diesen ist das eine bei 330 mμ dem Band des Carbonyls, und das andere bei 255 mμ dem Benzolkern auf Grund ausgedehnter Vergleichsmessungen [35]) zuzuschreiben. Die Extinktionskurven des p-Benzoyl-triphenyl-methans und des p-Benzoyl-triphenyl-methylchlorids zeigen die gleiche Gestalt wie die Benzophenonkurve; die Lage der beiden Absorptionsmaxima ist nur wenig (um ca 10 mμ) nach dem sichtbaren Gebiet hin verschoben; auch an der Höhe der beiden Banden hat sich nicht viel gegenüber den Benzophenonbanden geändert. Man kann also mit einiger Sicherheit die Absorptionsbanden der beiden p-Benzoylderivate mit dem Scheitelpunkt um 340 mμ der Carbonylgruppe in beiden Verbindungen zuerteilen.

Ein gänzlich verändertes Bild zeigt demgegenüber der Verlauf der Extinktionskurven beim p-Benzoyl-triphenyl-methyl. Das Absorptionsfeld im Ultravioletten bis zu $\lambda = 400$ mμ ist ganz beträchtlich vergrößert; außerdem erhebt sich im sichtbaren Gebiet eine neue Absorptionsbande mit dem Maximum um 600 mμ, deren Kurventeil nach dem Rot hin sehr steil abfällt. Der Carbonylbande der anderen Ketone entspricht eine Bande a mit dem Maximum bei etwa 340 mμ, die ihrer Lage nach der Carbonylgruppe des Radikals zukommen dürfte. Ihre auffallende Höhe kann sie der Ausbildung einer noch vorläufig unbestimmten Bande b mit dem Absorptionsmaximum bei 400 mμ verdanken, auf deren Kurvenabfall nach dem Ultraviolett hin die Carbonylbande gewissermaßen aufgesetzt ist. Mit der gleichen Sicherheit dürfte die Bande d mit dem Scheitelpunkt bei etwa 600 mμ dem Radikal-Kohlenstoffatom zugesprochen werden, da der Steilabfall und die geringe „Persistenz“ [36]) der Kurve mit dem Absorptionsvermögen z. B. des Triphenylmethyls im Einklang steht.

Ungeklärt bleibt noch die Bedeutung der Absorptionsbanden b und c, die zu der Annahme reizen, daß sie ihren

35) V. Henri, Etudes photochimiques, Paris, (1919); G. Scheibe, B. **58**, 586 (1925); B. **60**, 1406 (1927).
36) A. Burawoy, B. **63**, 3155, (1930); B. **64**, 1635 (1931).

Ursprung der zweiten valenzisomeren Enoxylform V verdanken. Eine Entscheidung hierüber kann die Verschiebbarkeit der Extinktionsmaxima bei Temperaturänderungen oder beim Wechsel des Lösungsmittels bringen. Liegen nämlich zwei im Gleichgewicht befindliche Molekelarten (z. B. III und V) vor, dann werden die zugehörigen Absorptionsmaxima bei einer Gleichgewichtsverlagerung durch Temperaturänderung nur in ihrer Höhe, aber nicht in ihrer Lage (bezogen auf die Wellenlängen) verschoben; entsprechend der Konzentrationsänderung der tautomeren Komponenten wird das eine Kurvenmaximum gehoben auf Kosten des anderen, das um einen bestimmten Betrag gesenkt wird. Da im Schnittpunkt der Kurven diese Differenzbeträge jeweilig gleich sind, so müssen also die Kurvenscharen beim Vorliegen eines Gleichgewichts valenzisomerer Formen durch einen Punkt[37]) gehen. Handelt es sich dagegen bei dem p-Benzoyl-triphenyl-methyl und den anderen genannten Radikalen nicht um eine Valenztautomerie zweier realer Verbindungen (O- und C-Radikal), sondern um eine einzige Molekelart, die unter den wechselnden Versuchsbedingungen außerordentlich leicht zur einen oder anderen Form umlagerbar ist (Deformation unter Verschiebung der Valenzelektronen), so wird sich die Änderung der Absorption in einer Verlagerung der Kurvenscheitelpunkte nach dem roten oder ultravioletten Spektralbereich hin auswirken.

Eine Bandenverschiebung bei der Variation des Lösungsmittels kompliziert insofern die Verhältnisse, als mit der möglichen Verlagerung des Gleichgewichts eine weitere Deformation beider Molekelarten durch das Solvens parallel gehen kann. Da aber beim Wechel des Lösungsmittels gröbere Effekte als bei Temperaturänderungen zu erwarten waren, auch die Meßtechnik der Radikale noch nicht genügend durchgebildet ist, um Messungen bei erhöhter Temperatur auszuführen, wurde lediglich das Verhalten des p-Benzoyl-

37) Nach A. Thiel isobestischer Punkt genannt. (Fortschr. d. Chem., Phys. u. physik. Ch. 18, 116, 1924).

triphenyl-methyls beim Wechsel des Lösungsmittels Chloroform gegen Benzol absorptiometrisch verfolgt, der sich augenfällig schon durch Änderung der Farbnuance vom Blaustichigen zum Gelbstichigen bemerkbar macht. Dabei stellte sich heraus, daß die Form der Kurve für die Benzollösung annähernd dieselbe bleibt, abgesehen von einer kleinen Verschiebung um ca 5 mμ zum Ultravioletten hin. Die beobachtete Gesamtsenkung der Absorptionskurve nach den kleineren Extinktionswerten hin fällt dabei weniger ins Gewicht, da mit der in Benzol träger verlaufenden Radikalbildung ein Konzentrationsfehler in die Berechnung eingegangen sein kann. Die fast völlig gleiche Form der Kurven läßt jedenfalls den Schluß zu, daß, falls überhaupt in der Lösung des p-Benzoyl-triphenyl-methyls ein Gleichgewicht zwischen der Ketomethyl- und der Enoxyl-Form vorliegt, dieses jedenfalls beim Wechsel des Lösungsmittels sich nicht wesentlich verschiebt.

Experimenteller Teil.

1) Zur Darstellung des Tetraphenyl-bernsteinsäure-dinitrils.

a) Das Tetraphenyl-bernsteinsäure-dinitril wurde nach V. Meyer und K. v. Auwers[38]) aus Diphenyl-acetonitril durch Oxydation mit Jod und Natriumalkoholat erhalten. Man versetzt die heiße Lösung von 11 g Diphenyl-acetonitril in Alkohol mit einer Lösung von 1,4 g Natrium in Alkohol. Nach dem Abkühlen fügt man langsam eine Lösung von 7,65 g Jod in Äther zu. Der abgeschiedene Kristallbrei wird nach Zusatz von Wasser abgesaugt, mit Wasser, anschließend mit heißem Alkohol gewaschen und getrocknet. Das so erhaltene Tetraphenyl-bernsteinsäure-dinitril stellt ein lockeres weißes Pulver dar, das bei langsamem Erhitzen bei 210—212°, bei schnellem Erhitzen bei 223—224° schmilzt, wenn bei 218° eingetaucht wird.

Die Substanz ist leicht löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, weniger in Eisessig und Benzol, sehr wenig in Alkohol, Äther und Ligroin. Aus Anisol läßt sich die Substanz umkristallisieren, wobei sie ohne Änderung des Schmelzpunktes in schönen, glänzend weißen Kristallnädelchen erhalten wird.

Molekulargewichtsbestimmungen des Tetraphenyl-bernsteinsäure-dinitrils.

Ebullioskopisch nach Landsberger-Beckmann in Naphtalin unter Durchleiten von sauerstoff-freiem Stickstoff:

0,4128 g Sbst. in

1)	8,75 g	Naphtalin	$\triangle = 0{,}867°$
2)	9,45 g	„	$\triangle = 0{,}807°$
3)	10,3 g	„	$\triangle = 0{,}74°$
4)	10,9 g	„	$\triangle = 0{,}70°$

$C_{28}H_{20}N_2$. Ber. Molgew. 384.

Gef. „ 1) 316, 2) 314, 3) 314, 4) 314.[39])

38) B. **22**, 1227 (1889).

39) Durch die Übereinstimmung der in diesem engen Konzentrationsbereich gefundenen Molgw.-Werte ist die Möglichkeit ausgeschlossen, daß Zersetzungsprodukte den partiellen Radikalzerfall vortäuschen.

Aus dem gefundenen Molekulargewicht 314 und dem theoretischen Molekulargewicht 384 berechnet sich der Dissoziationsgrad x nach der Gleichung

$$x = \frac{100 \cdot 384 - 100 \cdot 314}{314}$$

zu 22%.

Kryoskopisch nach Rast in Campher:

1) 0,0058 g Sbst. in 0,1006 g Campher $\triangle = 7°$.
2) 0,0059 g „ „ 0,1008 g „ $\triangle = 7°$.

$C_{28}H_{20}N_2$. Ber. Molgew. 384.
Gef. „ 1) 329; 2) 334.

Daraus berechnet sich der Spaltungsgrad

$$x = \frac{100 \cdot 384 - 100 \cdot 330}{330}$$

zu 16%.

b) Bei der Darstellung des Diphenyl-acetonitrils aus Diphenyl-essigsäure und Rhodanblei erhält man bei Befolgung der Vorschrift von M. Freund[40]) sehr schlechte Ausbeuten. Aus dem Bleisulfidrückstand wird durch Auskochen mit Benzol und Abdampfen des Lösungsmittels eine schwefelfreie Substanz gewonnen, die, aus Eisessig umkristallisiert, in schönen weißen Nädelchen vom Schmelzpunkt 196—197° erhalten wird. Die Substanz ist unlöslich in Äther, schwer in kaltem, leicht in heißem Eisessig und in Benzol. Der Körper ist sehr schwer zu verbrennen und lieferte bei einer Reihe von Analysen Werte, die für

C zwischen 82,8 und 84,4%
H „ 5,8 „ 6,5%
N „ 3,7 „ 4,0%

lagen.

Durch einstündiges Kochen mit konzentrierter Salzsäure in Eisessig wird aus dieser Substanz Diphenylacetamid erhalten, das nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Methylalkohol bei 168—170° schmilzt.

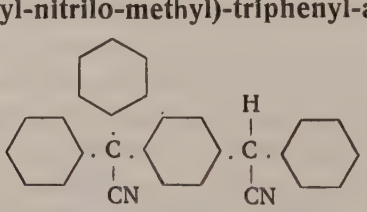
4,882 mg Sbst.: 14,230 mg CO_2; 2,70 mg H_2O;
2,992 „ „ 0,176 ccm N (24°, 762 mm).
$C_{14}H_{13}ON$ Ber.: C = 79,6; H = 6,2; N = 6,6.
Gef.: C = 79,5; H = 6,2; N = 6,8.

40) B. **23**, 2845 (1890).

Die Reaktion zwischen Diphenyl-essigsäure und Rhodanblei liefert bei niedrigerer Temperatur (etwa 160°) noch schlechtere Ausbeuten an Diphenyl-acetonitril. Die Substanz vom Schmelzpunkt 196—197° entsteht dabei in größerer Menge. Außerdem erhält man einen in Benzol schwerer löslichen Körper, der, aus Eisessig mit wenig Wasser umkristallisiert, bei 168—170° schmilzt und als Diphenyl-acetamid erkannt wurde.

Zur Darstellung des Diphenyl-acetonitrils ist es demnach erforderlich, die Temperatur zu steigern. Man erhitzt gleiche Teile Diphenyl-essigsäure und Rhodanblei 12 Stunden auf 200—230° und erhält so aus 50 g Diphenyl-essigsäure 15 g Diphenyl-acetonitril. Zur Reinigung wird es im Vacuum destilliert (Kp.$_{11\ mm}$ 182—184°) und anschliessend aus Alkohol umkristallisiert (Schmelzpunkt 72—73,5°).

2) p-(Phenyl-nitrilo-methyl)-triphenyl-acetonitril.



3 g Tetraphenyl-bernsteinsäure-dinitril werden in 15 ccm frisch destilliertem Dimethylanilin gelöst und zum Sieden erhitzt, bis die anfangs auftretende Rotfärbung wieder verschwindet. Nach dem Erkalten gießt man die Lösung in verdünnte Salzsäure, filtriert von dem festen Rückstand und kocht diesen wiederholt mit Methylalkohol aus. Das farblose Kristallpulver schmilzt nach dem Trocknen bei 161,5°. Aus einem Gemisch von Methylalkohol und Eisessig läßt sich die Substanz umkristallisieren, wobei sich der Schmelzpunkt jedoch nicht mehr ändert. Ausbeute fast 3 g.

4,015 mg Sbst.: 12,845 mg CO_2; 2,090 mg H_2O.
4,435 „ „ 0,293 ccm N (19°, 717 mm).
$C_{28}H_{20}N_2$. Ber.: C = 87,5 H = 5,3 N = 7,3%.
Gef.: C = 87,3 H = 5,8 N = 7,3%.
($C_{28}H_{22}N_2$. Ber.: C = 87,0 H = 5,7 N = 7,3%.)

Molgew. Bstg. nach Rast.

9,7 mg Sbst. in 99,6 mg Campher $\triangle = 9{,}6°$.
$C_{28}H_{20}N_2$. Ber.: Molgew. 384.
Gef.: „ 406.

Die nach mehreren Ansätzen (wie oben) angesammelten Lösungen des Dimethylanilins in Salzsäure wurden alkalisch gemacht und ausgeäthert. Der Ätherrückstand wurde destilliert, wobei die Hauptmenge bei 191° überging. Man destillierte bis 210°. Der geringfügige Destillationsrückstand wurde nach dem Verreiben mit Methylalkohol - Aceton - Gemisch umkristallisiert. Farblose, sechsseitige Tafeln vom Schmelzpunkt 115°.

5,271 mg Sbst.: 16,310 mg CO_2; 2,91 mg H_2O.
2,779 mg „ 0,221 ccm N (21°, 777 mm).
Gef.: C = 84,4 H = 6,2 N = 9,4%.
Berechnete Formel: $C_{20,9}H_{18,2}N_{2,0}$.
$C_{21}H_{18}N_2$. Ber.: C = 84,5 H = 6,1 N = 9,4%.

Die Isomerisation des Tetraphenyl-bernsteinsäure-dinitrils erfolgt in Anilin, p-Toluidin, Dimethyl-p-toluidin sowie in Pyridin unter den gleichen Bedingungen. Die Aufarbeitung der Ansätze entspricht der obigen aus Dimethylanilin.

Zur Ausführung der Umlagerung mittels Diäthylamin löst man 0,5 g Tetraphenyl-bernsteinsäure-dinitril in Xylol und und erhitzt zum Sieden. Der deutlich rotgefärbten Lösung fügt man 1 g Diäthylamin, in wenig Xylol gelöst, portionsweise hinzu. Das Diäthylamin befindet sich während der Reaktion zum größten Teil als Dampf im Steigrohr und wird dort kondensiert, so daß immer nur eine kleine Menge in die siedende Xylollösung zurückfließt, um dort sofort zu verdampfen. Nach kurzer Zeit ist die Lösung entfärbt, worauf man noch eine halbe Stunde unter Rückfluß weiter erhitzt. Nach dem Erkalten versetzt man mit Petroläther, saugt die ausgefällte weiße Substanz ab und wäscht mit Petroläther. Das Produkt ist sofort rein, Schmelzpunkt 161°. Ausbeute 0,5 g.

0,5 g Tetraphenyl-bernsteinsäure-dinitril werden mit 0,5 g 2,6-Dimethylpyron einige Zeit zum Sieden

erhitzt. Nach dem Erkalten schüttelt man mit Wasser durch, um das Dimethylpyron zu beseitigen, und destilliert das Xylol ab. Man nimmt den Rückstand mit heißem Eisessig auf und läßt stehen. Nach und nach scheiden sich in geringer Menge Kristalle vom Schmelzpunkt 161° ab, die mit p-(Phenyl-cyan-methyl)-triphenyl-acetonitril identisch sind (Mischprobe).

Versuch zur Verseifung des p-(Phenyl-cyan-methyl)-triphenyl-acetonitrils.

0,5 g (Phenyl-cyan-methyl)-triphenyl-acetonitril wurden in 8 ccm Eisessig mit 8 ccm Bromwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,48) 24 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde der Bodenkörper, der z. T. ungelöst geblieben war, z. T. beim Abkühlen der Lösung auskristallisierte, abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Die weiße Substanz war stickstoffhaltig, unlöslich in Laugen und schmolz auch nach Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther, Methylalkohol-Wasser und Eisessig-Wasser bei 205—209°.

Dieses Produkt wurde durch achtstündiges Kochen mit alkoholischer Kalilauge (0,2 g KOH in 10 ccm Äthylalkohol) weiter verseift. Nach dem Erkalten wurde mit verdünnter Essigsäure angesäuert, die ausgefällte Substanz abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Die Substanz war in Alkalilaugen klar löslich, stickstoffhaltig und schmolz auch nach verschiedenen Reinigungsversuchen unscharf bei 206 bis 209°. Auf die weitere Untersuchung wurde verzichtet.

Abbau des p-(Phenyl-cyan-methyl)-triphenyl-acetonitrils zu p-Benzoyl-triphenyl-acetonitril.

0,36 g p-(Phenyl-cyan-methyl)-triphenyl-acetonitril wurden mit 0,2 g Kaliumpermanganat und einigen Tropfen Sodalösung in Aceton bis zur Entfärbung gekocht. Die filtrierte Lösung ließ man verdunsten, und der ölige Rückstand wurde mit Äther-Petroläther verrieben. Man erhielt einen weißen festen Körper, der nach mehrfachem Um-

kristallisieren aus Methylalkohol bei 122—123° schmolz. Die Substanz ist leicht löslich in Benzol, Aceton, Eisessig, schwerer in Äther, Methylalkohol, unlöslich in Wasser und Ligroin. Weiße schuppige Kristalle, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit schwach gelber Farbe lösen. Durch Wasser wird die Substanz unverändert wieder ausgefüllt.

4,342 mg Sbst.: 13,760 mg CO_2; 1,83 mg H_2O.
3,253 mg „ 0,114 ccm N (21°, 767 mm).
$C_{27}H_{19}ON$. Ber.: C = 86,8 H = 5,1 N = 3,8 %.
Gef.: C = 86,4 H = 4,7 N = 4,1 %.

Verhalten des p-Benzoyl-triphenyl-acetonitrils gegen p-Nitro-phenylhydrazin.

Eine Lösung von p-Benzoyl-triphenyl-acetonitril in Eisessig wurde mit wenig überschüssigem p-Nitrophenylhydrazin versetzt. Nach kurzem Aufkochen ließ man zwei Tage stehen. Man erhielt einen gelbbraunen Körper, der, aus Methylalkohol umkristallisiert, bei 205—206° schmolz. Die Substanz, die sich übrigens auch aus Wasser umkristallisieren läßt, wurde durch ein Vergleichspräparat als β-Acetyl-p-nitrophenylhydrazin[41]) erkannt. Letzteres schmolz bei 205,5—206°, die Mischprobe ergab keine Schmelzpunktserniedrigung.

Abbau des p-(Phenyl-nitrilo-methyl)-triphenyl-acetonitrils zum Terephtalophenon.

0,5 g p-(Phenyl-nitrilo-methyl)-triphenyl-acetonitril wurden in 20 ccm Dioxan mit 1 g Kalium-Natrium-Legierung (K:Na = 7:3) unter Stickstoff im Schlenk-Rohr geschüttelt. Die nach ein bis zwei Minuten auftretende Gelbfärbung veränderte sich schnell zu einem tiefen Rot. Nach acht Stunden hatte sich ein dunkelroter Schlamm abgesetzt. Nun wurde das überschüssige Metall amalgamiert, abermals geschüttelt und schließlich mit einer

41) E. Hyde, B. 32, 1811 (1899).

Lösung von 1 Teil absolutem Äthylalkohol in 10 Teilen absolutem Äther zersetzt, wobei zur Entfärbung der Lösung 0,28 g Alkohol verbraucht wurden. Hiernach kommen etwa vier Natriumatome auf ein Molekül p-(Phenyl-nitrilo-methyl)-triphenyl-acetonitril, da bei Anwendung von 0,5 g Substanz für jedes angelagerte Natriumatom 0,06 g Alkohol zur Zersetzung erforderlich sind.

Nach der Zersetzung wurde die Dioxanlösung vom Amalgam abgegossen, mit verdünnter Essigsäure angesäuert und mit Wasser versetzt. Es schied sich eine ölig-harzige Masse ab, die mit Äther aufgenommen wurde. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterblieb ein helles Harz, aus dem trotz verschiedener Reinigungsversuche kein kristallines Produkt erhalten werden konnte. Nunmehr wurde das Harz der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig unterworfen, und zwar zunächst mit 0,44 g Chromtrioxyd, die einer Zuführung von fünf Sauerstoffatomen pro Molekül des Ausgangsmaterials entsprechen. Nach dreistündigem Kochen schieden sich beim Erkalten aus der grünen Lösung rote ölige Tröpfchen ab, die kein definiertes Produkt lieferten. Daher wurde abermals Chromtrioxyd in großem Überschuß, etwa 2 g, zugegeben und drei Stunden gekocht. Die schmutzig rot-braune Lösung wurde mit Wasser verdünnt, die ausgeschiedenen weißen Kristalle wurden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Methylalkohol umkristallisiert. Schmelzpunkt 159—162°.

Die Mischprobe mit p-(Phenyl-nitrilo-methyl)-triphenyl-acetonitril ergab eine starke Depression, bis auf 130°. Die Substanz erwies sich als stickstoffrei und enthielt keine Hydroxylgruppe, da sie mit Methylmagnesiumjodid kein Methan entwickelte. Sie ist leicht löslich in Benzol, schwer in kaltem, leichter in heißem Eisessig bezw. Methylalkohol.

Die Mischprobe mit auf anderem Wege dargestelltem Terephtalophenon vom Schmelzpunkt 160—162° schmolz ohne Depression bei 160—162°.

Zur Darstellung des Terephtalophenons als Vergleichspräparat.

Das Terephtalophenon wurde nach F. Münchmeyer[42]) aus Terephtalylchlorid und Benzol nach Friedel-Crafts dargestellt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Eisessig schmolz das Präparat schließlich bei 160—162°.

Das für die Reaktion benötigte Terephtalylchlorid wurde nicht nach älteren Angaben aus Terephtalsäure und Phosphorpentachlorid bezw. Phosphoroxychlorid dargestellt, sondern sehr glatt nach folgender Vorschrift erhalten:

19 g Terephtalsäure werden mit 100 ccm Thionylchlorid einige Stunden unter Rückfluß erhitzt, wobei die Reaktion nur langsam einsetzt. Man läßt über Nacht stehen und erhitzt dann nochmals. Die jetzt einsetzende starke Entwicklung von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd läßt nach einiger Zeit nach und hört nach zwei Stunden fast gänzlich auf. Das Thionylchlorid wird im Vacuum auf dem Wasserbad abdestilliert, der Rückstand noch warm in einen Sichelkolben übergeführt und durch Vacuumdestillation gereinigt ($Kp._{12\,mm}$ 125—127°).

Ausbeute 22 g Terephtalylchlorid vom Schmelzpunkt 76—78°.

Versuche zur Darstellung des p-Benzoyl-triphenyl-acetonitrils.

I. Zunächst versuchte man, das zugehörige p-Benzoyl-triphenyl-carbinol durch halbseitigen Umsatz von Terephtalophenon mit Phenylmagnesiumbromid nach Grignard darzustellen.

Diese Reaktion lieferte neben unverändertem Ausgangsmaterial eine feste weiße Substanz vom Schmelzpunkt 80° bis 115°, die im Gegensatz zum Terephtalophenon mit konzentrierter Schwefelsäure eine rotorange Halochromieerscheinung gab. Beim Verreiben mit wenig kaltem Benzol blieb wieder ungelöstes Ausgangsmaterial zurück; die abfiltrierte Lösung

42) B. **19**, 1847 (1886).

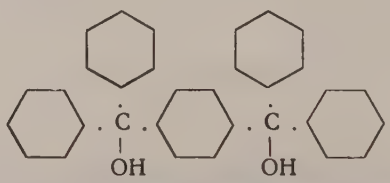
hinterließ einen Rückstand, der nun bereits bei 108—116° schmolz. Nach zweimaliger Ausführung dieser Operation lag der Schmelzpunkt der Substanz bei 114—116° (Vergl. Delacre[43]).

Die Mischprobe mit Terephtalophenon vom Schmelzpunkt 160—162° schmolz schon von 115—155°, also ohne Depression.

Die Mischprobe mit auf anderem Wege erhaltenem p-Benzoyl-triphenyl-carbinol vom Schmelzpunkt 131 bis 132° schmolz ebenfalls ohne Depression von 115—128°.

II. Die gleiche Reaktion, die aber mit der doppelten Menge Phenylmagnesiumbromid angesetzt wurde, um das Terephtalophenon restlos umzusetzen, lieferte statt des gewünschten p-Benzoyl-triphenyl-carbinols einen weißen festen Körper, der nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzol bei 167—169° schmolz. Auch diese Verbindung war in konzentrierter Schwefelsäure mit rotgelber Farbe löslich.

Es handelt sich um das p-Bis-(diphenyl-oxymethyl)-benzol

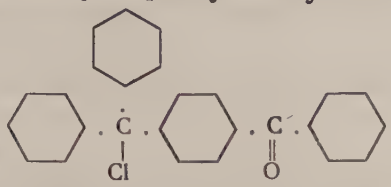


das Ullmann und Schläpfer[44]) bereits aus Terephtalsäure-dimethylester und Phenylmagnesiumbromid hergestellt haben.

III. Eine Versuchsreihe zur Darstellung des p-Benzoyl-triphenyl-acetonitrils aus Triphenyl-acetonitril[45]) und Benzoylchlorid nach Friedel-Crafts führte nicht zu dem gewünschten Ziel. Trotz mannigfacher Änderung der Versuchsbedingungen (Konzentration, Temperatur, Einwirkungsdauer) trat die Reaktion weder bei Anwendung von Schwefelkohlenstoff noch von Nitrobenzol als Lösungsmittel ein.

43) Bull. (4) **5**, 958 (1909).
44) B. **37**, 2003 (1904).
45) Fischer, A. **194**, 260 (1878).

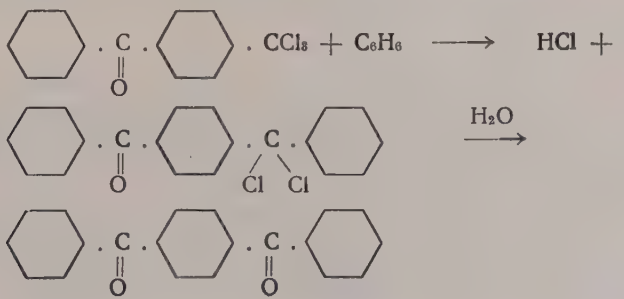
Darstellung des p-Benzoyl-triphenyl-acetonitrils. p-Benzoyl-triphenyl-methylchlorid.



Zu einer Lösung von 10 g p-Benzoyl-benzotrichlorid[46]) in ca. 100 ccm trockenem Benzol fügt man unter Schütteln 7—8 g gut gepulvertes Aluminiumchlorid.[47]) Die Reaktion setzt sofort unter heftiger Chlorwasserstoffentwicklung ein, wobei die Lösung sich dunkel rotbraun färbt. Man erwärmt zwei Stunden auf dem Wasserbad, zum Schluß noch kurze Zeit bis zum Sieden des Benzols. Nach beendeter Reaktion wird die Lösung gut gekühlt und auf eine Mischung von konzentrierter Salzsäure und Eis im Verhältnis 1 : 1 gegossen, die sich in einem 500 ccm-Scheidetrichter befindet. Der im Kolben zurückbleibende Rest der Lösung wird im Kolben selbst mit Eis und Salzsäure zersetzt. Man setzt noch etwas Benzol zu, schüttelt um und gibt den ganzen Kolbeninhalt ebenfalls in den Scheidetrichter. Dann trennt man die dunkelbraun bis grünlich gefärbte Benzolschicht ab, schüttelt nochmals mit Benzol aus und trocknet die vereinigten Benzollösungen mit Chlorcalcium. Die getrocknete Benzol-

46) Thörner, A. **189**, 92 (1877).

47) Es ist auf gute Beschaffenheit des Aluminiumchlorids zu achten, da sonst die Reaktion leicht unvollständig verläuft und zum Terephtalophenon führt:



lösung wird vom Chlorcalcium abfiltriert und auf dem Wasserbade vom Benzol befreit. Es hinterbleibt ein schwarzbrauner, schmieriger Rückstand, aus dem sich nur in seltenen Fällen das p-Benzoyl-triphenyl-methylchlorid fest abscheidet. Meist ist es nötig, den Rückstand mit dem gleichen Volumen einer Mischung aus Acetylchlorid und Eisessig im Verhältnis 1 : 5 zu versetzen, worauf nach mehrstündigem Stehen (Reiben mit Glasstab!) das Chlorid in sehr kleinen Kriställchen herauskommt, so daß ein ziemlich dicker Brei entsteht. Nun wird abgesaugt, scharf abgepreßt und zur Entfernung der Schmieren einige Male mit wenig Eisessig-Acetylchlorid-Gemisch (5 : 1), zuletzt mit sehr wenig eisgekühltem, absolutem Äther gewaschen. Durch zwei- bis dreimaliges Umkristallisieren aus Eisessig - Acetylchlorid (5 : 1) erhält man ein Produkt, das noch etwas grau oder gelblich[48]) gefärbt ist; jedoch ist es zur Weiterverarbeitung auf Nitril, Carbinol (s. unten) genügend rein und schmilzt unter Zersetzung bei 123—125°. Ausbeute = 4 g.

Zur Chlorbestimmung wurde die Substanz mit überschüssiger 0,1 n-Natronlauge drei Stunden unter Rückfluß gekocht.

0,3820 g Sbst.: 9,45 ccm 0,1 n-NaOH.
$C_{26}H_{19}OCl$. Ber.: Cl = 9,2.
Gef.: Cl = 8,8%.

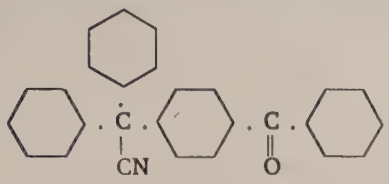
Das bei der Hydrolyse entstandene p-Benzoyl-triphenyl-carbinol war halogenfrei (Beilstein-Probe!) und schmolz bei 130—132°.

Das p-Benzoyl-triphenyl-chlormethan ist löslich in Äther, Benzol, auch in Benzin (70—80°), weniger in kaltem, reichlicher in heißem Eisessig.

In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich unter schwacher Chlorwasserstoffentwicklung mit rotgelber Farbe. Beim Verdünnen der Lösung mit Wasser erhält man p-Benzoyl-triphenyl-carbinol.

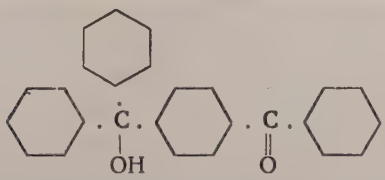
48) Farblos erhält man das p-Benzoyl-triphenyl-chlormethan nur unter großen Verlusten aus größeren Lösungsmittelmengen, Eisessig-Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid-Acetylchlorid.

p-Benzoyl-triphenyl-methyl-cyanid.



0,5 g p-Benzoyl-triphenyl-methylchlorid werden in einer kleinen Reibschale mit 1 g Quecksilbercyanid verrieben und in einem offenen Kölbchen im Ölbad auf 150—170° trocken erhitzt. Nach drei Stunden ist die Reaktion beendet, was äußerlich daran zu erkennen ist, daß reichlich Quecksilberchlorid in den Hals des Kölbchens sublimiert ist. Nun setzt man ein Steigrohr auf und kocht die Schmelze kurz mit Benzol aus. Die Benzollösung wird vom gebildeten Quecksilberchlorid und überschüssigem Quecksilbercyanid abfiltriert und eingedunstet. Der feste Rückstand wird zweimal aus Methylalkohol umkristallisiert. Weiße Kristalle vom Schmelzpunkt 122—123°, die mit dem oben beschriebenen p-Benzoyl-triphenyl-methyl-cyanid gemischt bei der gleichen Temperatur schmelzen.

p-Benzoyl-triphenyl-carbinol.[49])



Zu einer Lösung von p-Benzoyl-triphenyl-methylchlorid in heißem Eisessig gibt man etwas Wasser und erhitzt zum Sieden. Die Verseifung ist bereits nach wenigen Minuten beendet. Man setzt der heißen Lösung Wasser zu, bis die dabei auftretende Trübung beim Erhitzen gerade wieder verschwindet. Je nach Reinheit des angewandten Chlorides scheiden sich dabei geringe dunkelbraune

49) Bourcet, Bull (III) **15**, 952 (1896).
50) Delacre, Bull: (IV) **5**, 958 (1909).

Schmieren ab, von welchen sich die heiße Lösung leicht dekantieren läßt. Beim Erkalten kristallisiert das p-Benzoyl-triphenyl-carbinol aus; Ausbeute 90%. Zur Reinigung kristallisiert man aus Methylalkohol oder Eisessig-Wasser um, Schmelzpunkt 131—132°.

0,0716 g Sbst.: 0,2246 g CO_2; 0,0360 g H_2O;
$C_{26}H_{20}O_2$. Ber.: C = 85,7 H = 5,5%.
Gef.: C = 85,6 H = 5.6%.

In konzentrierter Schwefelsäure ist das p-Benzoyl-triphenyl-carbinol mit orangeroter Farbe löslich und wird durch Wasser unverändert wieder ausgefällt.

p-Benzoyl-triphenyl-methan.[51])

Die Reduktion des p-Benzoyl-triphenyl-carbinols nach Schmidlin[52]) gibt in der üblichen Ausführung, nach der man zur alkoholischen Lösung des Carbinols konzentrierte Schwefelsäure zutropfen läßt, nicht gleichmäßig gute Resultate, da sich häufig ein Teil des Carbinols als zähe, harzige Masse abscheidet. Um ein Verharzen des Carbinols zu vermeiden, verfährt man besser wie folgt:

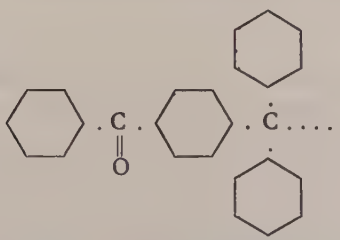
Man löst 0,5 g p-Benzoyl-triphenyl-carbinol in 10 ccm kalter konzentrierter Schwefelsäure und gießt die orangerote Lösung unter Umrühren vorsichtig in 15 ccm Äthylalkohol, wobei man mit Wasser auf 40—60° kühlt. Anfangs wird die Lösung des Carbinols sofort entfärbt, auch bleibt das Reaktionsgemisch klar, bis man etwa den dritten Teil der schwefelsauren Lösung in den Alkohol gegeben hat. Bei weiterer Zugabe tritt Trübung ein, fast gleichzeitig bleibt auch die Halochromie zunächst bestehen. Wenn alles zugegeben ist, erwärmt man noch zehn Minuten auf dem Wasserbade. Die orangerote Färbung verschwindet, und je nach der Reinheit des angewandten Carbinols erscheint die Lösung rötlich bis braun gefärbt. Bereits aus der heißen Lösung scheiden sich reichlich Kristalle ab, die nach dem

51) Bourcet, Bull. (III) **15**, 950 (1896).
52) B. **45**, 3188—3192 (1912).

Abkühlen auf einer Glassinternutsche abgesaugt und mit Alkohol gewaschen werden. Zur Reinigung kocht man das Rohprodukt mit Alkohol aus, löst den Rückstand in wenig warmem Benzol und fügt das doppelte Volumen Alkohol hinzu. Durch einmalige Behandlung erhält man meist schon ein ziemlich reines, jedoch noch etwas bräunlich gefärbtes Präparat vom Schmelzpunkt 163—164°. Durch mehrfach wiederholtes Umkristallisieren aus Benzol-Alkohol gelingt es, das p-Benzoyl-triphenyl-methan rein weiß zu erhalten. Der Schmelzpunkt ändert sich jedoch nicht mehr wesentlich; zuletzt 164°.

Die Mutterlaugen liefern bei Zugabe des Waschalkohols eine zweite, geringere Kristallisation, deren Schmelzpunkt durchweg bei 161—163° liegt.

p-Benzoyl-triphenyl-methyl.



1 g p-Benzoyl-triphenyl-methylchlorid in einer Lösung von 20 ccm Benzol wird mit 1 g Kupferpulver (Naturkupfer C) unter trockenem sauerstoffreiem Stickstoff eingeschmolzen. Sehr bald ist die Farbe des freien Radikals zu beobachten, die sich nach einigem Stehen zu einem schönen tiefen Blutrot ausbildet. In dünnerer Schicht erscheint die Färbung mehr orangerot.

Stellt man die Radikallösung in gleicher Weise, jedoch in Chloroform statt in Benzol, her, so tritt die Farbe des Radikals weit schneller auf, und zwar erscheint die Farbe hier blaustichig, mit leuchtendroter Fluoreszenz.

Aus einer Lösung des p-Benzoyl-triphenyl-methyls, die aus 0,6 g p-Benzoyl-triphenyl-chlormethan in etwa 15 ccm

Benzol hergestellt war, schieden sich, nachdem die Lösung unter Stickstoff filtriert und mit der fünf- bis sechsfachen Menge absoluten Petroläthers versetzt worden war, nach sehr langem Stehen Kristalle des Radikals in kleiner Menge (etwa 10 mg) aus. Die karminroten Kristalle sind von gedrungener, prismatischer Form mit Neigung zur Zwillingsbildung. Zur Isolierung der Kristalle wurde die Radikallösung im Stickstoffstrom abgegossen; die Kristalle wurden dann mit absolutem Petroäther aus dem Schlenk-Rohr herausgespült. Die mitgespülten Reste der Radikallösung entfärbten sich sofort an der Luft unter Bildung von Peroxyd. Die Kristalle schmelzen scharf bei 170° zu einer tiefroten Schmelze. Da sie in Petroläther völlig unlöslich sind, können sie, unter absolutem Petroläther eingeschmolzen, beliebig lange aufbewahrt werden; lediglich an der Oberfläche tritt ein geringer Zerfall ein, da sich Spuren von Sauerstoff aus dem Petroläther schwer entfernen lassen.

Verhalten des p-Benzoyl-triphenyl-methyls gegen Phenyljodidchlorid.

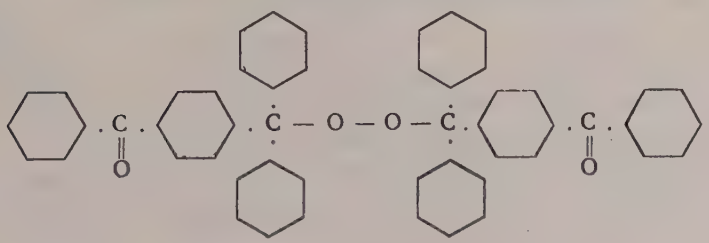
Eine Lösung von p-Benzoyl-triphenyl-methyl[53]) aus 0,6 g p-Benzoyl-triphenyl-methyl-chlorid in 15 ccm Benzol wurde durch einen Pfropfen aus getrockneter Watte im Stickstoffstrome in ein zweites Schlenk-Rohr dekantiert, wobei etwa 15% der Lösung zurückblieben. Dann wurde mit einer trockenen Pipette eine Lösung von 0,44 g Phenyljodidchlorid in trockenenem Benzol hinzugetropft, bis Entfärbung eintrat. Da das p-Benzoyl-triphenyl-methyl aus 0,6 g p-Benzoyl-triphenyl-methylchlorid theoretisch 0,216 g Phenyljodidchlorid verbraucht, hätte die dekantierte Radikallösung 4,2 ccm der Phenyljodidchlorid-Lösung zur Entfärbung erfordert. Tatsächlich verbrauchte man nur 3,1 ccm Phenyljodidchlorid-Lösung, da offenbar ein Teil des Radikals unter der nicht völlig vermeidbaren Einwirkung von Luftsauerstoff in das zugehörige

53) Man überzeugte sich von der Beendigung der Reaktion, indem man eine filtrierte Probe der Radikallösung vom Lösungsmittel befreite und am Kupferdraht auf Halogen prüfte.

Peroxyd übergegangen war. Die entfärbte Lösung wurde von einigen Verunreinigungen, die sich in Form von Schmieren abgeschieden hatten, abgegossen und eingeengt. Dabei schieden sich zuerst kleine Nädelchen eines außerordentlich hoch schmelzenden halogenfreien Produktes ab, das wegen der sehr geringen Menge nicht weiter untersucht wurde. Die im Vacuum völlig eingeengte Benzollösung lieferte einen öligen Rückstand, von dem eine Probe sich in konzentrierter Schwefelsäure unter schwacher Chlorwasserstoffentwicklung mit orangeroter Farbe löste. Der Rückstand wurde mit dem gleichen Volumen Eisessig-Acetylchlorid-Gemisch (5 : 1) versetzt, worauf sich nach längerem Stehen das Chlorid teilweise abschied, etwas gelblich gefärbt, Schmelzpunkt 120° bis 122°. Mischprobe mit p-Benzoyl-triphenyl-methylchlorid vom Schmelzpunkt 122—124° ergab keine Depression. Ausbeute über 0,2 g.

Das Filtrat vom Chlorid, welches noch Chlorid enthielt, da dieses auch in kaltem Eisessig ziemlich löslich ist, wurde mit wenig Wasser versetzt und gekocht. Nach der Verseifung wurde mit Wasser ausgespritzt, von den zuerst ausgeschieden Schmieren dekantiert und sodann durch viel Wasser das noch stark verschmierte Carbinol ausgefällt. Nach Umkristallisieren aus Eisessig mit wenig Wasser, wobei wieder Schmieren zurückblieben, erhielt man etwa 0,1 g p-Benzoyl-triphenyl-carbinol vom Schmelzpunkt 125—128°. Die Mischprobe mit dem früher dargestellten p-Benzoyl-triphenyl-carbinol vom Schmelzpunkt 130—132° zeigte keine Depression.

Peroxyd des p-Benzoyl-triphenyl-methyls.

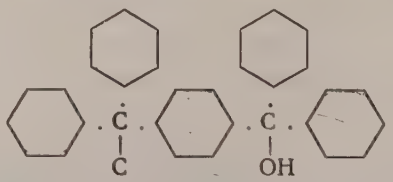


Zur Darstellung des p-Benzoyl-triphenyl-methylperoxyds schüttelt man eine vom Kupfer abfiltrierte Lösung von p-Benzoyl-triphenyl-methyl mehrmals mit Luft durch, bis die Rotfärbung nicht mehr wiederkehrt, oder man leitet trockenen Sauerstoff bis zur endgültigen Entfärbung ein. Aus der Benzollösung läßt sich das Peroxyd durch Petroläther ausfällen. Man saugt ab und kocht zunächst mit Methylalkohol aus. Das noch gelblich gefärbte, nicht ganz reine Produkt wird schließlich durch Auskochen mit Benzin (70 bis 80°), dem man nach und nach Benzol zufügt, bis etwa zum Verhältnis 1 : 2, rein weiß erhalten. Dabei geht ein Teil des Peroxyds in Lösung und kristallisiert, allerdings unter Verlusten, beim Erkalten wieder aus. Schmelzpunkt 175—177° unter Zersetzung.

0,0706 g Sbst.: 0,2222 g CO_2; 0,0346 g H_2O.
$C_{52}H_{38}O_4$. Ber.: C = 85,9 H = 5,3%;
Gef.: C = 85,8 H = 5,5%.

Verhalten des p-Benzoyl-triphenyl-methyls gegen Lithiumphenyl.

a) p-(Diphenyl-oxymethyl)-triphenyl-methan.[54])



0,7 g p-Benzoyl-triphenyl-methan werden, in Äther suspendiert, mit einem großen Überschuß (etwa 5 Mol) einer Lithiumphenyllösung (siehe Anmerkung) unter Stickstoff versetzt. Sofort tritt starke Reaktion unter Erwärmung des Gemisches ein. Man läßt einige Stunden unter Luftabschluß stehen und versetzt dann mit Wasser. Die Ätherschicht wird abgetrennt, worauf man nochmals ausäthert. Die vereinigten Ätherlösungen werden mit Wasser gewaschen, mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und auf dem Wasserbade

54) Tschitschibabin, B. 41, 2424 (1908).

eingeengt. Der ölige Rückstand wird auf Zusatz von wenig Petroläther fest. Man streicht ihn auf Ton und kristallisiert das Rohprodukt aus Methylalkohol um; Schmelzpunkt 131° bis 134° nach einmaligem Umkristallisieren (statt 135—137°).[55]) Wegen der geringen Menge wurde auf eine weitere Reinigung verzichtet.

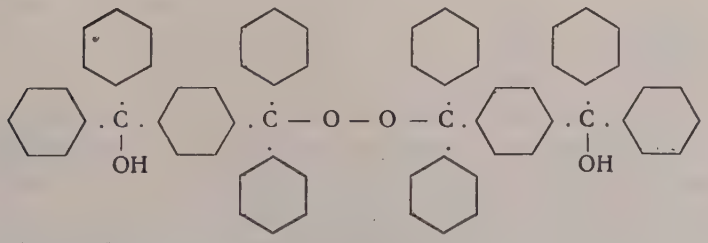
0,1302 g Sbst.: 0,4284 g CO_2; 0,0720 g H_2O.
$C_{32}H_{26}O$. Ber.: C = 90,1 H = 6,1%.
Gef.: C = 89,8 H = 6,2%.

Anmerkung:

Zu den beschriebenen Umsetzungen mit Lithiumphenyl wurde eine Lösung aus 10 ccm = 15,5 g Brombenzol und etwas über 1,4 g Lithium in 70 ccm Äther[56]) benutzt, von welcher 5 ccm in Wasser durch 7,45 ccm 1 n-Schwefelsäure neutralisiert wurden. Die Konzentration der Lithiumphenyllösung war also rund 1,5 molar.

Lithiumphenyl-Lösungen sind unter Stickstoff haltbar, sodaß damit Versuche auch an mehreren aufeinanderfolgenden Tagen gemacht werden können. In diesem Falle empfiehlt sich jedoch die Anwendung von Lösungen geringerer Konzentration, da die oben beschriebene, 1,5 molare Lösung beim Stehen über Nacht festes Lithiumphenyl in prächtigen glasklaren Kristallen abschied. Bis zu 2 cm lange, schmale prismatische Nadeln, die meist zu Büscheln vereinigt sind. Durch Wasser werden sie unter sehr starker Erwärmung zersetzt.

b) Peroxyd des p-(Diphenyl-oxymethyl)-triphenyl-methyls.



55) Tschitschibabin, l. c.
56) Ziegler, A. 479, 135 (1930).

Zu einer Radikallösung aus 1 g p-Benzoyl-methylchlorid in Benzol, die durch trockene Watte in ein zweites Schlenk-Rohr filtriert ist, gibt man bei dauerndem Durchleiten von Stickstoff etwa 20 ccm einer 1,5 normalen Lithiumphenyl-Lösung. Sofort tritt eine Reaktion unter starker Erwärmung ein, wobei sich die rote Lösung deutlich dunkler färbt. Beim Erkalten (unter Stickstoff) erstarrt der Inhalt des Schlenk-Rohres zu einem dunkelroten, gallertartig festen Brei. Jetzt wird trockener Sauerstoff bis zum völligen Verschwinden der roten Farbe durchgeleitet. Der nunmehr orangegelb gefärbte Brei wird mit Wasser zersetzt. Man fügt Äther zu, trennt die klare, gelb gefärbte Äther-Benzol-Schicht ab und äthert nochmals aus. Die vereinigten Benzol-Äther-Lösungen werden mit Wasser gewaschen und mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Äther und Benzol werden auf dem Wasserbad verjagt; der gelbe ölige Rückstand wird beim Verreiben mit Methylalkohol oder Petroläther fest. Nach verschiedenen Reinigungsversuchen erwies sich als die beste Methode, die Substanz mit einer Mischung von Äther und Benzin (80—100°) im Verhältnis 1 : 2 zu verreiben. Man erhält so eine schwach gelb gefärbte Substanz vom Schmelzpunkt 165—168°, nach vorherigem Sintern bei 160°. Nochmaliges Verreiben mit Benzin (80—100°), wozu man nach und nach Äther bis zum Verhältnis 1 : 1 fügt, führt zu einem farblosen, mikrokristallinen Produkt vom Schmelzpunkt 169—171°.

Das Peroxyd des p-(Diphenyl-oxymethyl)-triphenyl-methyls ist löslich in Äther und Benzol, weniger in Eisessig, noch merklich in Methyl- und Äthylalkohol, unlöslich in Ligroin und Petroläther.

Eine kleine Probe der Substanz mit Eisessig und wenig verdünnter Salzsäure erwärmt, gibt eine deutliche Peroxydreaktion mit Jodkalium-Stärkepapier. Mit Methylmagnesiumjodid kräftige Methanentwicklung. In konzentrierter Schwefelsäure ist das Peroxyd mit gelbroter Farbe löslich und wird durch Wasser wieder ausgefüllt.

0,1340 g Sbst.: 0,4252 g CO_2; 0,0708 g H_2O.
$C_{64}H_{50}O_4$. Ber.: C = 87,0 H = 5,7.
Gef.: C = 86,6 H = 5,9.

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast: Peroxyd vom Schmelzpunkt 169—171°.

0,0064 g Sbst.: in 0,0679 g Campher $\triangle = 4{,}4°$.
$C_{64}H_{50}O_4$. Ber.: Molgew. = 882.
Gef.: „ = 857.

Apparativer Teil und Absorptionsmessungen.

Die Notwendigkeit, die Absorptionsmessungen des sauerstoffempfindlichen p-Benzoyl-triphenyl-methyls in stark verdünnten Lösungen vorzunehmen, führte zur Konstruktion eines Apparates, dessen Anordnung und Handhabung im Folgenden beschrieben sei: (vergl. Fig. 2).

A und B sind zwei durch eine bogenförmige Glasröhre miteinander verbundene Schlenk'sche Röhren, die eine Füllhöhe von ca. 15 cm und eine lichte Weite von ca 4 cm haben. Die für das Umgießen notwendige Ausbauchung von B faßt ungefähr 70 ccm. Das graduierte Gefäß A trägt einen ungefähr 10 cm langen gewinkelten Röhrenansatz, der mit dem Gefäß C verbunden ist. Dieses Gefäß besteht aus zwei Glaskügelchen mit einem Fassungsvermögen von je 1,5 ccm und aus einer Einfüllröhre. Weiterhin ist an das Gefäß A ein röhrenförmiger Glasarm angesetzt, der die Küvetten K_1 und K_2 trägt. Zunächst wurde nur eine Küvette benutzt, und zwar für die Absorptionsmessungen im sichtbaren Gebiet eine zylindrische Küvette mit planparallelen aufgeschmolzenen Glasplatten von 30 mm Durchmesser und mit einem inneren Plattenabstand von 10,4 mm. Für die Absorptionsmessungen im Ultravioletten gelangte eine Küvette von denselben Dimensionen zur Anwendung, deren Quarzplatten, im Abstand von 10,2 mm, planparallel auf den Glasring mit dem seitlichen Röhrenansatz (siehe Fig. 2) aufgekittet sind. Da der aus Hausenblase, Mastix und Gummiarabicum bestehende Kitt bei den Destillationen in der abgeschlossenen Apparatur wegen des dabei auftretenden Überdrucks gasdurchlässig wurde, mußten die Quarzplatten durch zwei aufliegende Messingringe, die durch drei Schrauben

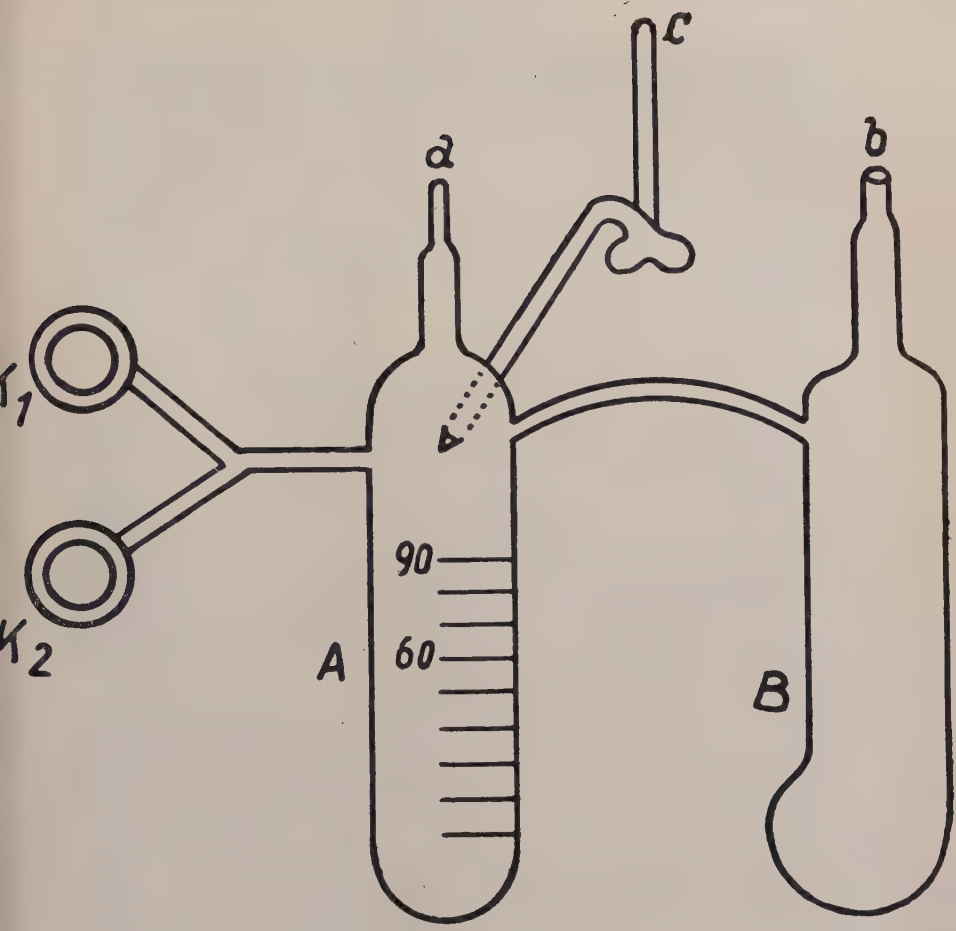


Fig. 2.

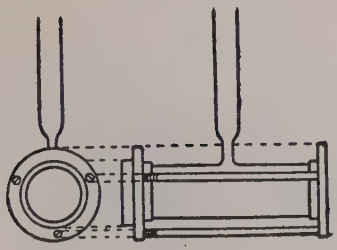


Fig. 3.

miteinander verbunden sind und an der Innenfläche eine Gummieinlage tragen, an der Kittstelle fest aufgepreßt werden. In dieser Anordnung, die von der Firma Leybold-Köln ausgeführt wurde, bleiben die Quarzküvetten auch bei Druckbeanspruchung bis zu drei Atmosphären gasdicht. Zweckmäßig bringt man an dem einen Messingring eine Aussparung an, um der Küvette in dem Küvettenhalter eine Führung zu geben.

Handhabung des Apparates.

Der Apparat wird durch Ausspülen mit Wasser (das möglichst kurze Zeit in der Küvette verbleiben soll), reinem Alkohol und Äther gereinigt und getrocknet. Dann wird er umgekehrt so eingespannt, daß die Küvette den höchst stehenden Teil bildet, und sauerstoff-freier, trockner Stickstoff durch b mehrere Stunden eingeleitet; der Gasaustritt erfolgt dabei abwechselnd durch a und c, wenn man c bezw. a durch einen Stopfen verschließt.

Die mit Stickstoff gefüllte Apparatur wird jetzt aufrecht gestellt und beschickt. Im ununterbrochenen Stickstoffstrom bringt man durch einen Trichter, der ein unten schwach gewinkeltes Rohr trägt, in das eine Kügelchen des Gefäßes C die genau gewogene Menge p-Benzoyl-triphenylchlormethan und in die andere etwa die gleiche Gewichtsmenge getrocknetes [57]) Naturkupfer C. Nach dem Abschmelzen bei c füllt man in A ca. 60 ccm Lösungsmittel (Benzol bezw. Chloroform [58]) ein, und läßt jetzt den Stickstoff durch a eintreten. B wird mit ca. 1,5 g des mehrere Stunden im Vakuum bei 100° getrockneten p, p'-Bis-(diphenyl-chlormethyl)-α, β-diphenyläthans [59]), ferner der gleichen Gewichts-

57) Nach Schmidlin, „Das Triphenylmethyl", S. 51, Stuttgart 1914.

58) Chloroform wurde nach dem Ausschütteln mit Sodalösung und Wasser einen Tag mit Chlorcalcium und einen weiteren Tag mit Phosphorpentoxyd geschüttelt; anschließend wurde unter Verwerfung eines reichlich bemessenen Vor- und Nachlaufs destilliert. Das Benzol wurde tagelang über Natriumdraht getrocknet.

59) Wittig und Leo, B. **61**, 860 (1928).

menge Naturkupfer C und ca. 20 ccm Benzol bezw. Chloroform beschickt. Dann werden die gut gekühlten Gefäße A und B bei a und b unter Stickstoff abgeschmolzen.

Das in dem Gefäß B sich bildende Radikal dient nach dem von Ziegler und Ewald[60]) angewandten Verfahren dazu, um mit seiner Hilfe die letzten Reste Sauerstoff aus der Apparatur zu entfernen. Für diese Zwecke eignet sich das benutzte Radikal im besonderen Maße, da es mit seiner tiefvioletten Farbe als Indikator eine große Sauerstoffempfindlichkeit verbindet. Man dekantiert die Radikallösung in das Nachbargefäß A und in die Küvetten K_1 und K_2, ohne den Inhalt der Kügelchen von C zu vermischen, gießt die evtl. entfärbte Lösung in das Ausgangsgefäß B zurück, das zur erneuten Radikaldarstellung erwärmt wird, und spült die Apparatur unter Wiederholung der Operationen solange, bis die violette Radikalfarbe beim Stehen der Lösung (mindestens 30 Minuten) erhalten bleibt. Nach dem Zurückgießen in das Gefäß B destilliert man das Lösungsmittel nach A, wobei diese Röhre mit einer Kältemischung aus Äther, Tetrachlorkohlenstoff und Kohlendioxyd gekühlt wird. Um ein Hinüberdestillieren nach C zu vermeiden, hält man dieses Gefäß auf der Temperatur des Destillierbades (für Benzol ca. 110° und für Chloroform ca. 80°). Mit dem reinen Lösungsmittel wäscht man Gefäß A und die Küvetten, gießt die Waschflüssigkeit nach B zurück, destilliert und spült erneut, bis zur völligen Reinigung der Apparateteile.

Hierauf destilliert man eine bestimmte Menge des Solvens (ca 60 ccm) nach A, schwenkt einen Teil davon nach C, bis die Kügelchen kommunizierend gefüllt sind, und vermischt dann unter Schütteln den Inhalt von C. Nach eintägigem Stehen, wenn die Radikalbildung beendet ist, verdünnt man die Lösung durch Hin- und Herschwenken mit dem in A befindlichen Solvens. Jetzt kann man die Radikallösung

60) A. **473**, 183 (1929).

von genau bekannter Konzentration in die Küvetten hinübergießen und zur Messung bringen.

Wenn es erforderlich wird, die Lösung auf eine kleinere Konzentration zu bringen, vereinigt man die in C und A befindlichen Anteile in A, gießt einen aliquoten Teil der Lösung nach B und destilliert das reine Lösungsmittel zur berechneten Menge in das graduierte Gefäß A zurück. Grundsätzlich ist es auch möglich, durch Abdestillieren einer bestimmten Lösungsmittelmenge von A nach B die Konzentration der Radikallösung zu erhöhen; diese Operation wurde jedoch wegen einer möglichen Radikalzersetzung bei höherer Temperatur vermieden.

Absorptionsmessungen im U. V.-Gebiet.

Zur Messung der Absorptionsspektren von p-Benzoyl-triphenyl-methan, p-Benzoyl-triphenyl-methyl-chlorid und p-Benzoyl-triphenyl-methyl im ultravioletten Gebiet wurde der Hilger-Spektrograph nach der von G. Scheibe[61]) beschriebenen Methode des rotierenden Sektors benutzt. Als Lichtquelle diente der Eisen-Kupferbogen.

Für die Absorptionsmessungen des p-Benzoyl-triphenyl-methans gelangten 0,001 molare Lösungen mit den Schichtdicken 5,027; 2,008; 0,990 und 0,390 cm sowie 0,0001 molare Lösungen mit den Schichtdicken 2,008; 0,790 und 0,316 cm zur Untersuchung.

Das p-Benzoyl-triphenyl-methylchlorid wurde in 0,001 molarer Lösung mit den Schichtdicken 5,027 und 2,008 cm untersucht.

Für das p-Benzoyl-triphenyl-methan sind die logarithmischen Werte der Extinktionskoeffizienten wie folgt nach steigender Wellenlänge angeordnet:

---

61) B. **57**, 1330 (1924).

p-Benzoyl-triphenyl-methan.

λ in mμ	log ε	λ in mμ	log ε	λ in mμ	log ε
259	4,24	295	3,73	309	2,54
263	4,28	297	3,64	310	2,48
271	4,28	298	3,54	311	2,44
274	4,24	299	3,44	312	2,41
277	4,21	300	3,34	313	2,33
282	4,13	301	3,29	330	2,33
286	4,04	302	3,18	345	2,33
288	3,99	303	3,03	353	2,24
289	3,94	304	2,94	357	2,19
291	3,88	305	2,84	361	2,14
292	3,84	306	2,78	365	2,08
294	3,81	308	2,64	368	2,04

Für das p-Benzoyl-triphenyl-methylchlorid ergeben sich folgende Werte:

λ in mμ	log ε	λ in mμ	log ε
305	2,73	349	2,41
306	2,64	358	2,33
307	2,59	362	2,24
308	2,54	365	2,19
310	2,48	367	2,14
311	2,44	371	2,08
326	2,41	374	2,04
336	2,44		

Das p-Benzoyl-triphenyl-methyl lag in einer 0,00010-molaren und in einer 0,00006-molaren Chloroformlösung vor, von denen in der Quarzküvette mit dem Plattenabstand 1,02 cm je zwei Meßreihen aufgestellt wurden. Es folgen die logarithmischen Werte der Extinktionskoeffizienten, welche Mittelwerte aus den Meßresultaten darstellen.

λ in mμ	log ε	λ in mμ	log ε
272	4,13	338	4,05
276	4,07	341	4,06
280	4,00	351	4,06
285	3,93	356	4,04
288	3,89	360	3,98
292	3,85	365	3,92
295	3,83	376	3,86
313	3,82	385	3,89
315	3,84	390	3,92
318	3,88	399	3,96
321	3,92	402	3,96
324	3,96	405	3,92
327	3,99	413	3,87
330	4,01	416	3,83

Absorptionsmessungen im sichtbaren Spektralgebiet.

Für die Messungen im sichtbaren Gebiet wurde das Spektralphotometer von König-Martens in der bekannten Ausführung benutzt. Das p-Benzoyl-triphenyl-methyl gelangte in Lösungen von Chloroform und Benzol zur Untersuchung, die sich in einer Glasküvette mit dem Plattenabstand 1,04 cm befanden.

Messungen mit einer 0,00109-molaren und 0,00011-molaren Lösung in Cloroform.

λ in mμ	log ε	λ in mμ	log ε
405	3,85	562	3,05
436	3,21	578	3,11
460	2,74	595	3,21
475	2,55	600	3,17
492	2,59	605	3,10
505	2,62	610	2,98
520	2,76	615	2,84
535	2,96	620	2,64
546	3,04		

Es sei auf die hinreichend genaue Übereinstimmung der log ε-Werte 3,92 (nach Scheibe-Hilger) und 3,85 (nach König-Martens) für die Wellenlänge 405 mμ hingewiesen.

Messungen mit einer 0,00102-molaren und und 0,00017-molaren Lösung von p-Benzoyl-triphenyl-methyl in Benzol.

λ in mμ	log ε	λ in mμ	log ε
405	3,59	535	2,69
436	2,80	546	2,73
460	2,45	562	2,71
475	2,36	578	2,84
492	2,40	595	2,84
505	2,43	610	2,42
520	2,55		

Lebenslauf.

Am 2. Mai 1904 wurde ich, Wilhelm Hopf, als Sohn des Kaufmanns Wilhelm Hopf und seiner Ehefrau Elisabeth, geb. Schwietzke, zu Düsseldorf geboren. Ich bin evangelisch und besitze die preußische Staatsangehörigkeit.

Von Ostern 1910 bis Ostern 1913 besuchte ich die Vorschule, anschließend bis Ostern 1916 die städtische Oberrealschule am Fürstenwall zu Düsseldorf. Ostern 1916 trat ich in die Untertertia des staatlichen Prinz Georg-Gymnasiums zu Düsseldorf ein und erhielt Ostern 1922 an derselben Anstalt das Zeugnis der Reife.

Im Sommersemester 1922 begann ich in Marburg das Studium der Chemie. Das erste Verbandsexamen bestand ich am 16. Juni 1927. Das zweite Verbandsexamen legte ich am 12. März 1929 ab. Seit dem 1. Oktober 1930 bin ich als Chemiker bei den industriellen Betrieben der Stadt Düsseldorf beschäftigt.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren:

Anschütz, v. Auwers, Claußen, Fraenkel, Gadamer, Krollpfeiffer, Meerwein, Schaefer, Strecker, Thiel, Weigel, Wittig.